

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BALESDENT

1^{re} Thèse : Détermination de Propriétés Thermodynamiques
de Solutions Solides Métalliques par Mesures d'Équilibres
Chimiques.

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté.

soutenues le

1962 devant la Commission d'Examen

MM. J. BARRIOL,	<i>Président</i>	
R. GIBERT		} <i>Examineurs</i>
X. DUVAL		
M. DODÉ		

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel BALESDENT

1^{re} Thèse : Détermination de Propriétés Thermodynamiques
de Solutions Solides Métalliques par Mesures d'Équilibres
Chimiques.

2^e Thèse : Propositions données par la Faculté.

soutenues le

1962 devant la Commission d'Examen



MM. J. BARRIOL, *Président*

R. GIBERT

X. DUVAL

M. DODÉ

} *Examineurs*

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1962

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseur : M. AUBRY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires :

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETÔRT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUÉRIN, CHEVALLIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

	MM.
Chimie biologique	URION
Analyse supérieure	DELSARTE
Géologie	ROUBAULT
Biologie animale	VEILLET
Botanique	ECHEVIN
Chimie théorique	BARRIOL
Physique	BIZETTE
Electronique	GUILLIEN
Chimie physique	GIBERT
Calcul différent. et intégral	HERVÉ
Mécanique rationnelle	LEGRAS
Chimie organique	DAVID
Minéralogie	BOLFA
Chimie	NICLAUSE
Physique appliquée	FAIVRE
Chimie minérale	AUBRY
Chimie	DUVAL
Radiogéologie	COPPENS
Physique	FRUHLING
M. M. P.	LIONS
Physique expérimentale	SUHNER
Géologie	HILLY
Génie chimique	LE GOFF
Chimie biologique	CHAPON
Chimie industrielle	HEROLD
Exploitation minière	SCHWARTZ
Physiologie	GAYET
Phytopathologie	MANGENOT
Chimie	MALAPRADE
Physique	HADNI
Zoologie	DELMARE-DEBOUTEVILLE
Mécanique physique	BONVALET
Physique	M ^{me} ROIZEN

Minéralogie	KERN
Chimie	BASTICK
Pédologie	DUCHAUFOR
Chimie industrielle organique	N...

Maîtres de Conférences :

	MM.
Botanique	WERNER
Agronomie	GARNIER
Physico-chimie	RÉGNIER
Minéralogie appliquée	WEPPE
Géologie	BERNARD
Physique théorique et nucléaire	RENARD
Zoologie	CONDÉ
Génie chimique	GOSSE
Physique	CHAMPIER
Chimie biologique	GAY
Géologie	ROCCI
Psychophysiologie	VUILLAUME
Mécanique physique	PLAN
Chimie M. P. C. (Epinal)	M ^{me} BASTICK
Physique	GUDEFIN
Chimie (I. S. I. N.)	MARI
Physique (I. S. I. N.)	LAFON
Physique	HORN
Mathématiques (propédeutique)	EYMARD
Mathématiques générales	CERF
Biologie animale	FRENTZ
Mathématiques (propédeutique)	M ^{me} HERVÉ
Paléontologie	AUROUZE.
Physique M. P. C. (Epinal)	FELDEN.
Mécanique physique (I.S. I. N.)	DANYSZ.

Secrétaire Principal : M. CARON

A MES MAITRES :

M. M. DODÉ,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

M. R. GIBERT,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

AVANT-PROPOS

Le présent travail m'a été proposé par M. M. DODÉ, professeur à la Faculté des Sciences de Paris et a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Nancy qu'il a dirigé jusqu'en 1958.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour la tâche qu'il n'a cessé de poursuivre dans l'intention de donner à ses élèves une formation de haute qualité. Je lui dois mon initiation à la thermodynamique comme à la recherche scientifique, ainsi que le fruits de discussions enrichies de conseils d'une grande perspicacité. Mon Maître reste pour moi un magnifique exemple de travail, de probité intellectuelle et d'affectueuse humanité.

Que M. le Professeur R. GIBERT soit ici remercié de m'avoir accueilli dans son laboratoire en 1958 ; je lui dois les résultats de nombreuses suggestions relatives à ce travail, ainsi qu'une foule de perspectives originales sur divers problèmes toujours si intéressants pour un chercheur.

Je remercie M. M. LETORT, directeur général scientifique des Charbonnages de France, et M. le Professeur H. WAHL, tous deux successivement Directeurs de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour la sollicitude dont ils ont fait preuve à mon égard tout au long de mon séjour à l'Ecole.

Je remercie M. le Professeur J. BARRIOL d'avoir accepté de présider mon jury.

Je remercie M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide matérielle qu'il a bien voulu m'accorder durant le début de ce travail et M. BAUER, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir accepter de me parrainer devant cet organisme.

Je ne peux citer tous les Professeurs, Maîtres de conférences et Chercheurs des laboratoires voisins dont l'aide est toujours spontanée et avec qui les discussions sont si fécondes. Qu'ils soient tous remerciés ici.

Ma reconnaissance va spécialement à tous les Camarades du Laboratoire grâce à qui l'ambiance de travail ou de détente fut et reste si agréable. Je leur dois beaucoup du présent travail, en particulier à PÉNELOUX qui a guidé, avec tant de compétence, mes premiers pas, à ASSAYAG, BARTHEL, BOUSQUET, VERGNES, VILLERMAUX.

Je remercie enfin tous les techniciens et secrétaires dont le concours aimable a toujours été précieux, spécialement MM. CHANUT, LECLER, LITAIZE et MAIRE.

Détermination
de Propriétés Thermodynamiques
de Solutions Solides Métalliques
par Mesures d'Équilibres Chimiques

par

Daniel BALESDENT

INTRODUCTION

La thermodynamique chimique a pu développer ses applications quand des tables de données relatives aux corps purs ont été publiées. Ces tables se complètent et se précisent chaque jour au grand bénéfice des utilisateurs.

Dès qu'interviennent des solutions, le problème est plus délicat ; on peut supposer la solution idéale. Si l'on veut éviter cette hypothèse qui peut conduire à des erreurs graves, il faut avoir recours à des tables de données sur les solutions. Quelques tables de ce genre (44) existent, mais il faut bien constater que leur établissement présente plus de difficultés que celui des tables relatives aux corps purs. Tout d'abord, l'étude d'une solution doit se faire en fonction de deux variables, titre et température, au lieu d'une seule pour un corps pur. Ensuite, le nombre de solutions est évidemment sans commune mesure avec celui des corps purs qui les constituent. Enfin, les énergies de formation sont, en général, moindres pour des solutions que pour des composés chimiques ; leurs mesures ne doivent en être que plus précises pour garder une signification. Néanmoins, ces difficultés n'ont pas rebuté les chercheurs ; bien au contraire, elles ont stimulé de nombreuses études, dont les nôtres.

Comme méthodes de détermination des propriétés thermodynamiques des solutions, outre l'étude théorique qui ne permet malheureusement pas encore d'aller très loin dans la prévision rigoureuse, citons :

a) Les méthodes calorimétriques, soit indirectes par comparaison des chaleurs formées lors de la dissolution, d'une part, de la solution étudiée, d'autre part, des éléments constitutifs de cette dernière, soit directes par mesure de la chaleur dégagée par formation de l'alliage, jointes aux déterminations des chaleurs spécifiques à hautes et basses températures.

b) Les méthodes électriques, par mesure de la force électromotrice de piles où la solution à étudier intervient comme électrolyte si sa conductibilité est ionique ou comme électrode si sa conductibilité est électronique.

c) Les méthodes fondées sur l'étude d'un équilibre chimique :

- mesure de tension de vapeur d'un constituant de la solution ;
- mesure et analyse du diagramme d'équilibre de phase ;
- mesure des facteurs d'un équilibre chimique lors d'une réaction entre divers corps dont l'un est engagé dans la solution à étudier.

Ces méthodes ne sont, en général, pas toutes utilisables concurremment. Néanmoins, elles s'appliquent toutes aux solutions solides métalliques pour lesquelles nous avons constaté que, très souvent, les écarts entre les résultats de différentes déterminations dépassaient de beaucoup les erreurs expérimentales de mesure.

Nous avons donc entrepris de refaire des mesures sur deux alliages, particulièrement étudiés, les alliages or-cuivre et les laitons β Cu-Zn, auxquels nous avons voulu appliquer des méthodes de mesure d'équilibre chimique, que nous considérons comme les plus sûres.

En ce qui concerne les alliages or-cuivre, nous disposions, au début de ces travaux, des mesures électriques de C. WAGNER et G. ENGELHARDT (76), F. WEIBKE et U. von QUADT (80) et de P. CHICHE (20), auxquelles sont venues d'adjoindre celles (électriques) de R. A. ORIANI (50) et (équilibre chimique) de K. KNEPPER et R. SCHENCK (65) rapportées par N. G. SCHMALL (67) et de R. SCHENCK et H. KEUTH (66). Des mesures de tension de vapeur (29) d'une précision discutable ont également été effectuées sur ces alliages et enfin des mesures calorimétriques (62), (52), (51) qui ne permettent pas de connaître les activités des constituants, mais fort précieuses pour vérifier les conclusions d'autres méthodes, viennent compléter les principales études sur les propriétés thermodynamiques de la phase désordonnée des alliages or-cuivre.

Nous avons porté sur la figure 5 les résultats des cinq premiers auteurs cités précédemment en représentant en fonction du titre atomique en cuivre l'excès de potentiel chimique du cuivre par rapport à celui qu'il aurait si la solution était idéale. Cet excès représente la quantité $RT \ln \gamma_{\text{Cu}}$, où R est la constante des gaz, $R = 1.98719$ calorie thermo-

chimique par degré-mole (61), T la température en degré Kelvin, $\ln \gamma_{\text{Cu}}$ le logarithme népérien du coefficient d'activité $\gamma_{\text{Cu}} = \frac{a}{N}$, rapport de l'activité du cuivre à son titre atomique dans l'alliage. Le moins que l'on puisse dire à l'examen de la figure 5 est que l'unanimité ne règne pas entre les auteurs et que des mesures d'activité des constituants dans la phase désordonnée des alliages or-cuivre restaient à faire et à discuter : ceci constitue la première partie de notre travail.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux laitons β , solution solide de cuivre et zinc au voisinage de la composition Cu-Zn. Cette phase subit une transformation ordre-désordre étudiée par de très nombreux auteurs. L'étude des chaleurs spécifiques avait montré, dès 1937, une transformation du deuxième ordre (46) (73). Néanmoins, différents auteurs étudiant certaines surstructures dans les alliages métalliques y ont trouvé des transformations du premier ordre, en particulier sur les alliages Co-Pt (48) et Cu-Pt (2). Depuis, on pouvait se demander, comme l'on fait de nombreux auteurs (58) (37), si beaucoup de transformations considérées comme du deuxième ordre n'étaient pas, en réalité, du premier ordre, la coexistence de deux phases dans une zone très étroite ayant passé inaperçue lors d'études dynamiques (chaleurs spécifiques surtout) si ces transformations mettaient un certain temps à s'effectuer. Pour ce genre d'étude, des méthodes d'équilibre s'imposaient. Petit à petit, un nombre de plus en plus grand de transformations s'avéraient être du premier ordre. Certaines semblaient rester réfractaires, en particulier la transformation $\beta - \beta'$ des laitons qui restait le type même, utilisé par de nombreux théoriciens, des transformations du deuxième ordre. C'est pourquoi nous la prîmes comme sujet d'étude, exposé dans la deuxième partie de ce travail.

PREMIERE PARTIE

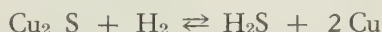
Détermination des Activités des Constituants des Alliages Or-Cuivre

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE

1°) PRINCIPE GÉNÉRAL.

Nous avons cherché à atteindre l'activité du cuivre dans ses alliages avec l'or en faisant rentrer ce cuivre dissous dans une réaction chimique équilibrée. Nous nous sommes adressés à la réaction :



dont la constante d'équilibre K a fait l'objet de nombreuses mesures précises (38) (18) (63) (22) (74) (41) (72) (43) (60) et surtout (19).

En présence d'or, le système devient bivariant et la constante K relie alors l'activité a du cuivre dans l'alliage au rapport $\rho = p_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2}$ des pressions partielles d'hydrogène sulfuré $p_{\text{H}_2\text{S}}$ et d'hydrogène p_{H_2} par :

$$(I) \quad K = \rho \cdot \frac{a^2}{a_{\text{Cu}_2\text{S}}}$$

Si le sulfure cuivreux est rigoureusement stoechiométrique, son activité est égale à un. En réalité, il ne l'est pas tout à fait, mais comme la loi de Raoult le fait penser, son activité ne varie que très peu au voisinage de l'unité. Nous chiffrerons plus loin l'erreur minime que l'on commet en écrivant que son activité est égale à un. Ainsi l'équation (I) devient :

$$(II) \quad K = \rho a^2$$

Connaissant K , la mesure de ρ fournit directement l'activité du cuivre dans l'alliage :

$$a = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$$

Ainsi en faisant varier la température et le titre de l'alliage, on aura l'activité du cuivre dans cet alliage en fonction de ces deux paramètres. Théoriquement toute la zone d'existence de la solution solide peut ainsi être couverte ; pratiquement certaines limites que nous allons préciser nous arrêtent.

2°) LIMITE DE LA ZONE MESURABLE.

En température, on peut monter sans inconvénients jusqu'aux abords de 889°C , température minimale de fusion de l'alliage (30). On sera limité vers les basses températures par les vitesses de réaction trop lentes, commandées ici par la diffusion du cuivre dans l'alliage. Nous avons donc limité nos mesures au domaine de température 520°C - 880°C , c'est-à-dire à la zone d'existence de l'alliage désordonné, car les surstructures ne sont stables qu'en dessous de 414°C (30) (54).

Pour les titres, d'un côté, on peut aller jusqu'au cuivre pur où l'on retrouve les valeurs de ρ mesurées par divers auteurs en l'absence d'or. Ce côté offre cependant assez peu d'intérêt car, dans ces alliages, le cuivre obéit simplement à la loi de Raoult ; il est facile d'interpoler les activités du cuivre entre celles d'alliages de titre moyen et celle, unitaire, du cuivre pur. Aussi nous sommes-nous limités à des valeurs de ρ minimales de l'ordre de 0,02, ce qui correspond à des valeurs maximales de N de l'ordre de 0,5, conduisant à des valeurs de $(1-N)^2$ de l'ordre de 0,25 suffisamment près de 0 (cuivre pur) pour des extrapolations vers le cuivre de $\log \gamma_{\text{Cu}} \cdot (1-N)^{-2}$.

Vers l'or pur, il est au contraire nécessaire d'aller le plus loin possible, car c'est justement la région où l'on rencontre toujours le plus de difficultés. En particulier, dans les méthodes par f. e. m., lorsque l'on atteint des différences de potentiel de l'ordre de 200 à 300 mV. les courants parasites prennent une grosse importance. Les extrapolations des valeurs de $\log \gamma$ vers le côté riche en or sont, en outre, assez aléatoires, car on ne peut prévoir la limite de $\log \gamma$ quand on se rapproche de l'or pur. La loi de Henry se contente d'affirmer qu'il existe à γ une limite finie non nulle.

Nous avons été limité dans cette région par les valeurs trop grandes du rapport ρ de la pression d'hydrogène sulfuré à celle d'hydrogène. A

des températures de l'ordre de 700°C , un mélange riche en hydrogène sulfuré commence, en effet, à présenter une pression de soufre notable. Or, lors du refroidissement des gaz à la sortie du four, la recombinaison du soufre et de l'hydrogène est lente et le mélange dépose du soufre solide, ce qui n'était pas admissible puisque nous opérons en circuit fermé. Des essais préliminaires nous ont montré que l'on pouvait accroître la valeur de ρ admissible, à une température donnée, sans obtenir de dépôt de soufre, en évitant la trempe brusque des gaz à la sortie du four. A cet effet, le tube de sortie des gaz garde son diamètre sur une trentaine de centimètres au-delà du four et est entouré sur une quinzaine de centimètres d'un tube de fer dont une extrémité pénètre dans le four. Le gradient de température suivant l'axe du four est ainsi abaissé, ce qui permet la recombinaison du soufre avec l'hydrogène simplement en laissant aux gaz le temps de réagir avant d'être portés à la température ambiante. Grâce à ce dispositif, nous avons pu faire circuler plusieurs jours, sans aucun dépôt de soufre, des mélanges caractérisés par un rapport ρ atteignant 0,6 vers 500°C et 0,24 vers 880°C . Cela nous a permis d'atteindre des titres en cuivre de $N = 0,19$ vers 600°C (activité du cuivre $a = 0,02$) et de $N = 0,3$ vers 880°C ($a = 0,075$). Ces limites laissent une plage à explorer très suffisante pour avoir une idée complète des activités des constituants or et cuivre dans leurs alliages désordonnés.

3°) OBTENTION DES TITRES.

S'il suffit de mesurer la température et les pressions d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène pour obtenir l'activité de l'alliage en équilibre avec du sulfure cuivreux, la détermination du titre de cet alliage ne peut être aussi directe. Même une trempe ne donnerait qu'un mélange de sulfure de cuivre et d'alliage ayant un titre dont la détermination ne serait pas facile, car elle nécessiterait la distinction entre l'élément cuivre combiné au soufre et celui allié à l'or.

Nous avons obtenu ce titre *in situ* par les bilans de matière. En effet, au cours de la réaction, le nombre de molécules gazeuses reste constant, si bien que, connaissant le nombre de ces molécules introduites initialement ($\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$), la mesure de leur rapport ρ fournit immédiatement le nombre de molécules d'hydrogène sulfuré restant en phase gazeuse, d'où par différence le nombre d'atomes de soufre fixé sous forme de sulfure. La connaissance de la formule du sulfure de cuivre formé permet de savoir la quantité de cuivre correspondant à celle de soufre fixée sous forme de sulfure. Par différence, on aura la quantité de cuivre restée fixée en alliage, d'où le titre de celui-ci.

La formule du sulfure de cuivre a besoin d'être connue. En première approximation, celle-ci est Cu_2S , mais le petit écart à la stoechiométrie

de celui-ci peut intervenir, ce que nous allons chiffrer dans le prochain paragraphe.

4°) NON-STOECHIOMÉTRIE DU SULFURE CUIVREUX.

A deux reprises, nous avons signalé l'intervention de la non-stoechiométrie du sulfure cuivreux sur nos processus. De récentes mesures de J. B. WAGNER et C. WAGNER (77) permettent de connaître exactement l'importance de ce phénomène. Dans ce but, l'utilisation directe des courbes de ces auteurs est possible, par intégration graphique ; néanmoins, une expression analytique est facilement déductible de ces mesures et sera plus commode à utiliser ; c'est pourquoi nous allons l'établir.

Cu_2S présente une non-stoechiométrie par lacunes d'ions Cu^+ . A chaque lacune d'ion Cu^+ formée dans un cristal de sulfure cuivreux correspond la libération d'une charge + soit, si l'on préfère, la formation d'une lacune électronique, ou, encore, la transformation d'un ion Cu^+ en Cu^{2+} . Le mode de description thermodynamique le plus utilisé pour un tel système consiste à dire que, pour chaque imperfection, on a deux constituants (une lacune en Cu^+ et une lacune électronique). Cette façon de voir conduit à des résultats remarquables pour étudier la conductibilité de Cu_2O en fonction de la pression d'oxygène, mais se montre, en revanche, très décevante pour interpréter la variation de composition de l'oxyde cuivreux en fonction de cette pression d'oxygène. Elle n'est pas non plus satisfaisante dans le cas du sulfure cuivreux et, récemment, J. B. WAGNER et C. WAGNER (77) l'ont abandonnée. Ils ont constaté que ce sulfure pouvait, avec une bonne approximation, être considéré comme une solution idéale d'un seul constituant par imperfection, dans la maille de Cu_2S . Ceci revient à considérer le sulfure cuivreux comme une solution idéale d'un constituant hypothétique CuS dans un Cu_2S idéal sans lacune. Comme nous allons le montrer, ce mode de représentation, déjà développé par nous pour le protoxyde de fer (53), permet, dans le cas du sulfure cuivreux, de donner une expression analytique très simple des mesures de J. B. WAGNER et C. WAGNER.

Considérons, en effet, une mole de sulfure cuivreux de formule Cu_{2-x}S , comme formée d'une solution de $(1-x)$ moles de Cu_2S pur stoechiométrique et de x moles de « CuS » pur stoechiométrique, corps hypothétique qu'il ne faut pas confondre avec le sulfure cuivrique, phase connue. Le nombre des atomes de cuivre comme de soufre est bien le même dans une mole de Cu_{2-x}S que dans la somme de $(1-x)$ moles de Cu_2S et x moles de « CuS ». Ainsi, Cu_{2-x}S peut être considéré comme une solution à deux constituants : Cu_2S , au titre molaire $1-x$ et « CuS »,

au titre x . A x imperfections de Cu_{2-x}S correspondent bien, comme dans le nouveau travail de C. WAGNER (77), x constituants dans la solution (« CuS » pour nous).

Supposons cette solution idéale ; nous allons montrer que cette hypothèse permet de représenter correctement les faits. Dès lors, les activités a_{CuS} du « CuS » et $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ du Cu_2S deviennent égales à leurs titres :

$$\begin{aligned} a_{\text{CuS}} &= x \\ a_{\text{Cu}_2\text{S}} &= 1 - x \end{aligned}$$

Désignant de plus l'activité du cuivre par a , l'équation de réaction $\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + \text{Cu}$ permet d'écrire :

$$K_1 = a_{\text{Cu}} \cdot \frac{a_{\text{CuS}}}{a_{\text{Cu}_2\text{S}}} = a \cdot \frac{x}{1 - x}$$

A la limite d'existence du Cu_2S en présence de cuivre pur, l'activité du cuivre est $a = 1$, et x prend la valeur limite x_0 correspondant à la formule du sulfure limite du côté du cuivre $\text{Cu}_{2-x_0}\text{S}$. On a ainsi :

$$(III) \quad a \frac{x}{1 - x} = \frac{x_0}{1 - x_0}$$

De même avec l'équation $2 \text{CuS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$, en désignant par ρ le rapport des pressions d' H_2S à celui d' H_2 , il vient :

$$K_2 = \rho \cdot \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}}}{(a_{\text{CuS}})^2} = \rho \cdot \frac{1 - x}{x^2}$$

A la limite d'existence du sulfure cuivreux en présence de cuivre pur, ρ prend la valeur K bien connue qui est celle mesurée dans l'équilibre $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$. On a ainsi :

$$(IV) \quad \rho \frac{1 - x}{x^2} = K \frac{1 - x_0}{x_0^2}$$

Eliminant x entre les deux équations (III) et (IV), il vient :

$$(V) \quad K = \left(1 + \frac{1 - a}{a} x_0\right) \rho a^2$$

Entre les trois variables x , ρ , a (III) (IV) (V) fournissent respectivement les relations entre a et x , ρ et x , ρ et a . Deux constantes K et x_0 y figurent ; K est déterminé indépendamment de ces mesures (19) ; x_0 est inconnu.

Les mesures, à 400° C, de a en fonction de $\delta = x - x_0$, effectuées par J. B. WAGNER et C. WAGNER (77), par une méthode électrique, permettent de vérifier l'équation (III), tout en fournissant une détermination de x_0 . Remplaçant dans (III) x par sa valeur $x_0 + \delta$, il vient :

$$(VI) \quad x_0 = \frac{a \delta}{(1 - a) (1 - x_0 - \delta)}$$

pratiquement équivalente à :

$$x_0 = \frac{a \delta}{(1 - a) (1 - \delta)}$$

puisque nous verrons que x_0 est voisin de $5 \cdot 10^{-4}$, alors que $1 - a$ et $1 - \delta$ restent voisins de 1.

Il suffit de porter la quantité $\frac{a \delta}{(1 - a) (1 - \delta)}$ en fonction de la variable δ pour déterminer x_0 , qui doit se montrer constant si notre interprétation est valable.

Les auteurs précédents (77) ont obtenu a par mesure de la f. é. m. E de la pile $\text{Cu} \mid \text{CuBr} \mid \text{Cu}_{2-x}\text{S} \mid \text{Graphite}$, liée à a par $E = \frac{RT}{nF} \ln a$, relation qui s'écrira numériquement :

$$(VII) \quad \log_{10} a = -7,49 \cdot 10^{-3} E_{mV}$$

Dans le tableau I, nous portons E_{mV} en fonction de δ , relevé sur la courbe de Wagner, puis a déterminé par l'équation (VII), puis la quantité $\frac{a \delta}{(1 - a) (1 - \delta)}$.

TABLEAU I

E_{mV}	δ	a	$a \delta 10^4$
			$(1-a) (1-\delta)$
0	0	1,0	—
25	0,00038	0,650	7,07
50	0,00080	0,422	5,85
75	0,00138	0,281	5,40
90	0,002	0,212	5,39
100	0,00252	0,178	5,48
123	0,004	0,120	5,48
125	0,00415	0,116	5,48
146	0,006	0,0806	5,29
150	0,00650	0,07525	5,33
161	0,008	0,0622	5,36
172	0,010	0,0515	5,49
175	0,0108	0,0489	5,61
180	0,012	0,0449	5,71
185	0,014	0,0411	6,09
189	0,016	0,0384	6,50
192	0,018	0,0365	6,95
194	0,020	0,0352	7,45

Les premières valeurs de $\frac{a \delta}{(1-a)(1-\delta)}$ sont des rapports de quantités trop petites pour être significatives. Les valeurs suivantes présentent une bonne constance jusqu'à 175 mV environ, au-delà desquelles un écart notable et croissant s'instaure. Or, les auteurs n'ont pas pu pousser leurs investigations au-delà car, disent-ils, la conductibilité électronique de leur électrolyte commence à intervenir. Il est possible que, déjà à 175 mV, elle se fasse sentir, si bien que l'on peut considérer $\frac{a \delta}{(1-a)(1-\delta)}$ comme très bonne la constance de l'expression dont la moyenne conduit à la valeur de $x_0 = 5,4 \cdot 10^{-4}$. En adoptant cette valeur de x_0 , on peut calculer la courbe de E en fonction de δ et la comparer à celle des auteurs précédents (fig. 1). L'accord est extrêmement satisfaisant, ce qui va nous permettre de calculer aisément les faibles corrections dont nous aurons besoin.

Ainsi, la relation approchée obtenue en négligeant la non-stoechiométrie du sulfure cuivreux :

$$(II) \quad K = \rho a^2$$

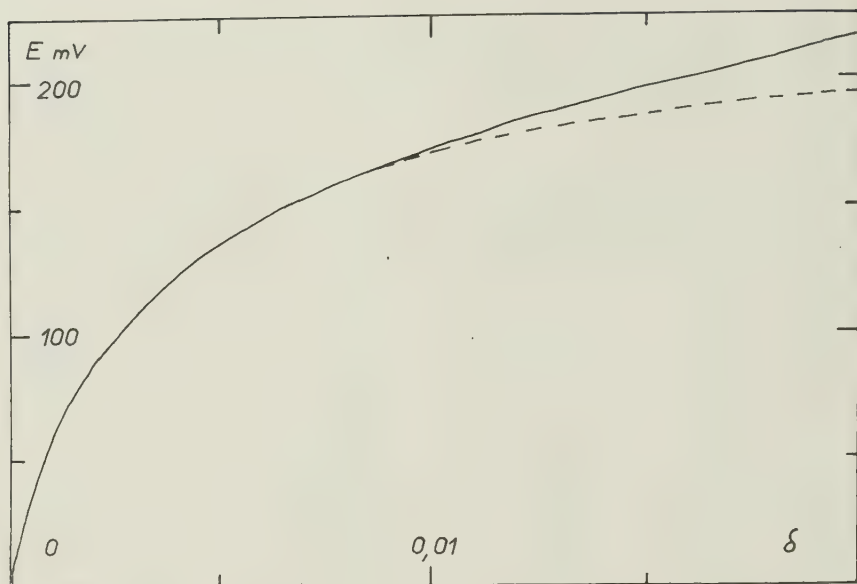


FIG. 1

Force électromotrice due à la variation d'activité du cuivre dans le sulfure cuivreux $\text{Cu}_{2-x_0\delta}\text{S}$ en fonction du coefficient stoechiométrique δ , mesurée par Wagner (— — —) et calculée avec $x_0 = 5,4 \cdot 10^{-4}$ (—).

s'écrira, si l'on en tient compte :

$$(V) \quad K = \rho a^2 \left(1 + \frac{1-a}{a} x_0 \right)$$

La mesure de ρ permettra toujours la détermination de a par la relation suivante dérivée de (V) par approximation :

$$(VIII) \quad a = \sqrt{\frac{K}{\rho}} - \frac{x_0}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{K}{\rho}} \right)$$

La détermination de la formule Cu_{2-x}S sera facile aussi à partir de ρ , grâce à la relation (IV) que l'on écrira avec une approximation suffisante :

$$(IX) \quad x = x_0 \sqrt{\frac{\rho}{K}} - \frac{1}{2} \left(x_0 \sqrt{\frac{\rho}{K}} \right)^2$$

J. B. WAGNER et C. WAGNER ont fait des mesures à différentes températures, mais n'ont publié qu'une courbe à 400°C . Ils indiquent que les courbes obtenues à d'autres températures sont semblables et conduisent à des valeurs de x_0 ne variant que peu avec la température. Nous adopterons pour nos corrections la valeur de $x_0 = 5,4 \cdot 10^{-4}$ à toute température.

5°) IMPORTANCE DE L'HOMOGÉNÉITÉ DE L'ALLIAGE.

Il est indispensable que les alliages or-cuivre soient homogènes. A cette fin, on peut songer à utiliser du cuivre et de l'or en poudre bien mélangés, qui, portés à 800° C, donneront par diffusion un alliage homogène ; c'est ce qu'ont fait KNEPPER et SCHENCK (65). Mais un gros écueil vient rendre impossible d'opérer ainsi avec sécurité.

Localement, la diffusion amène bien l'homogénéisation de l'alliage, mais si celui-ci est disposé dans un volume dont une des dimensions atteint quelques centimètres, la diffusion ne peut égaliser les titres des deux extrémités de l'échantillon. Pour être sûr que l'alliage obtenu par mélange des poudres soit homogène, il faut que chaque microvolume de mélange initial ait le même titre. Affirmer que cette condition est remplie sans le prouver peut amener des erreurs graves sans que rien ne les fasse soupçonner.

Soit N_0 le titre d'un alliage or-cuivre homogène en équilibre avec une phase gazeuse formée de H_2S et H_2 dans le rapport ρ_0 . Au-dessus d'un alliage de titre en cuivre N supérieur à N_0 , disposons cette même phase gazeuse (ρ_0) : le cuivre de l'alliage se sulfure jusqu'à ce que le titre en cuivre libre de celui-ci tombe à N_0 ($< N$). Soumettons maintenant à cette même phase gazeuse (ρ_0) un alliage hétérogène : les grains de l'alliage, dont le titre global était supérieur à N_0 , se sulfurent jusqu'à avoir le titre N_0 , mais ceux, dont le titre global était inférieur à N_0 , restent inertes. Le nombre de grains participant à la réaction varie alors avec la valeur de ρ d'une façon univoque. Nous avons alors toutes les apparences d'un équilibre. On considère habituellement que des valeurs stationnaires de compositions de gaz sont des valeurs d'équilibre si, perturbant ces compositions, on retrouve, après un certain temps, leurs valeurs initiales. Ce critère n'est plus suffisant ici.

Dans ce pseudo-équilibre, la partie de l'alliage, à titre trop faible, n'intervient pas. Le titre global de l'alliage est inférieur à N_0 . On trouve alors, avec un alliage hétérogène, un titre en cuivre supérieur à celui que l'on aurait avec un alliage homogène, cela pour la même phase gazeuse. Comme ρ décroît avec N , un alliage hétérogène conduit à des valeurs de ρ trop faibles, c'est-à-dire à des activités trop fortes.

Nous avons effectué des mesures qui vérifient cette analyse. Les valeurs de ρ mesurées sur un alliage en feuilles minces homogène au départ nous donnent une référence. On trouvera dans le tableau II, à titre d'exemple, les valeurs du rapport ρ intrapolées à 530° C et, à des titres $N : \rho_1$ avec des feuilles et ρ_2 avec des poudres (présent travail), ρ_3 avec des poudres par KNEPPER et SCHENCK (65).

TABLEAU II

N	ρ_1	ρ_2	ρ_3
0,15	1,24	0,682	0,515
0,20	0,520	0,238	0,235
0,25	0,238	0,091	0,136
0,30	0,114	0,037	0,075
0,35	0,056	0,013	0,03
0,40	0,029	—	0,02

On voit l'ampleur des effets d'une telle source d'erreur. On retrouvera celle-ci dans toute étude sur les équilibres faisant intervenir une solution solide dont les constituants ne sont pas volatils, ni susceptibles de donner des composés volatils dans le système étudié.

En opérant avec des poudres, la reproductibilité des résultats a toujours été aussi bonne qu'en opérant avec des feuilles, lors du retour à un point déjà étudié tant par variation de température que par variation des titres, croissants ou décroissants. L'illusion d'un bon équilibre est parfaite.

Il est intéressant de remarquer que l'étude quantitative des écarts entre les mesures effectuées sur des poudres et sur des feuilles permet l'étude de la répartition des titres des grains dans le mélange en poudre.

CHAPITRE II

RÉALISATION

1°) PRÉPARATION DE LA PHASE GAZEUSE.

a) *Hydrogène*. — L'hydrogène est préparé par électrolyse d'une solution à 10 % de soude additionnée de baryte, entre électrodes de nickel. L'hydrogène, débité à la vitesse d'environ un litre à l'heure, passe sur des desséchants à acide sulfurique, puis à soude caustique, sur de l'amianté platiné maintenu à 200° C, puis à nouveau sur de la soude avant d'être stocké dans un ballon en pyrex.

b) *Hydrogène sulfuré*. — On prépare d'abord du sulfure d'aluminium par réaction des éléments (28). L'hydrogène sulfuré se forme à la

demande par action d'eau sur ce sulfure. Ses principales impuretés ne peuvent être que de l'eau et de l'air. Il est distillé plusieurs fois dans un appareil tout en verre soudé, entre des récipients où il est maintenu liquide grâce au mélange neige carbonique-acétone. On élimine des queues jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucun résidu solide de glace en fin de distillation. On élimine des têtes jusqu'à ce que le début et la fin de la distillation conduisent à des fractions dont on vérifie que la pression au point triple est exactement la même ($t = -85,53^\circ \text{C}$, $p = 173,9 \text{ mm}$) (61). Ainsi purifié, l'hydrogène sulfuré reste absolument sans action sur le mercure à la température ambiante.

2°) PRÉPARATION DES ALLIAGES.

Il est indispensable que les alliages or-cuivre soient homogènes. Nous avons déjà insisté sur ce point (chap. I, § 5). Nous partons donc d'un alliage bien homogène initialement. Cet alliage doit être divisé pour réagir facilement : poudre, fil ou feuille. Des raisons de commodité nous ont conduit à utiliser des feuilles d'alliage or-cuivre obtenues par laminage de lingots, eux-mêmes obtenus par refroidissement d'alliage fondu. Nous avons choisi de leur donner une épaisseur de 10μ pour qu'elles soient encore aisément manipulables, tout en étant assez fines pour que la diffusion du cuivre y soit assez rapide.

Nous pesons la quantité d'alliage introduite, puis, après les manipulations, nous en dosons l'or par dissolution dans l'eau régale et précipitation de l'or par l'hydroquinone (10). Nous avons ainsi travaillé avec un alliage contenant 0,04094 atomes-gramme de cuivre et 0,03957 atomes-gramme d'or, sous forme de six feuilles de 10 cm^2 coupées en morceaux d'environ $0,5 \text{ cm}^2$ pliés afin qu'ils ne collent pas les uns aux autres.

3°) APPAREILLAGE.

L'appareil (fig. 2), entièrement en verre, forme un circuit fermé AR_1BR_2A comprenant, outre quelques annexes, le réacteur dans un four, une pompe, un manomètre M_1 , deux pièges P_1 et P_2 , ainsi que trois robinets R_1 , R_2 , R_3 .

Pour atteindre un équilibre, la pompe fait circuler les gaz dans ce circuit, les robinets R_1 et R_2 étant disposés en position I (fig. 2 a), le robinet d'admission ou de sortie des gaz R_3 étant fermé. Le piège P_2 , constamment maintenu aux environs de -80°C par un mélange glace carbonique-acétone, protège le four des vapeurs de mercure venant du manomètre ; celles-ci, sinon, réagiraient à chaud sur l'hydrogène sulfuré, faussant le bilan de soufre des expériences de longue durée.

Pour effectuer une analyse de la phase gazeuse, on isole le réacteur grâce aux robinets R_1 et R_2 mis en positions III (fig. 2 a). On forme alors un circuit réduit $R_2R_1BR_2$ dans lequel on condensera l'hydrogène sulfuré en plongeant le piège P_1 dans l'azote liquide. Lisant les pressions sur le manomètre M_1 avant et après condensation de H_2S et, connaissant températures et volumes, on aura la composition de la phase gazeuse. Laissant ensuite évaporer l'hydrogène sulfuré, on reconstituera la phase gazeuse telle qu'elle était avant le dosage. On reformera le circuit complet sans que le dosage ait perturbé l'atteinte de l'équilibre.

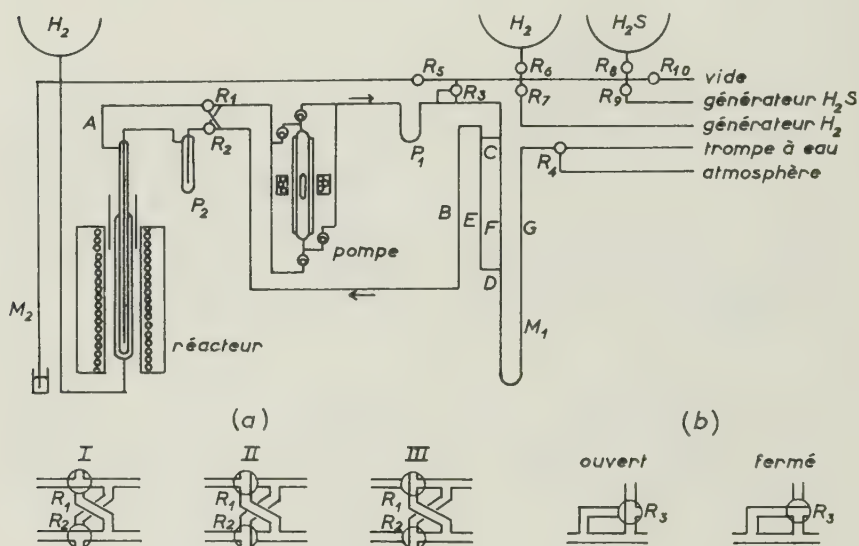


FIG. 2

Appareillage de mesure du rapport ρ de la pression d' H_2S à celle d' H_2 au-dessus des alliages or-cuivre.

- (a) Détail des robinets R_1R_2 destinés à modifier le trajet des gaz sans introduire de volumes morts.
- (b) Détail du robinet R_3 d'introduction des gaz sans volume mort.

L'introduction ou la sortie des gaz, en quantité connue, par le robinet R_3 , se fera même avec le four chaud en isolant la partie R_1BR_2 , dont on connaît le volume (robinets R_1 et R_2 en position III, fig. 2 a).

La disposition des robinets R_1, R_2, R_3 et du manomètre M_1 permet d'éviter totalement la formation de volumes morts. Le robinet R_3 fermé (fig. 2 b) n'en présente pas. Les robinets R_1 et R_2 en position III (fig. 2 a) n'en présentent pas ; ils en présentent en position I, mais il suffit de les mettre de temps en temps en positions II et III pour remettre en

circuit les gaz restés dans les petits volumes morts. Le manomètre M_1 (fig. 3) n'en présente pas non plus à condition d'abaisser le niveau du mercure dans la branche de gauche jusqu'au repère D, en aspirant l'air de la branche de droite à la trompe à eau, par R_4 (fig. 3 a). Pour faire une lecture au manomètre, on arrête la circulation et on rétablit par R_4 la pression atmosphérique dans la branche droite du manomètre (fig. 3 b) ; le capillaire C a alors pour effet de faire communiquer les deux branches E et F du manomètre isolées d'un côté par le mercure du manomètre, de l'autre par les soupapes de la pompe.

Réacteur. — L'alliage est disposé dans un tube de silice au sein d'un four du type Chevenard. Ce four a une température réglée à $0,5^\circ$ près grâce à la différence de dilatation entre une tige de « pyros » et le tube de silice du four. Cette différence, amplifiée mécaniquement, permet d'établir ou de rompre un circuit électrique qui actionnera un relai venant modifier la résistance disposée en série avec le four. On obtient ainsi un réglage par « tout ou peu ».

Les gaz descendent dans le réacteur, placé verticalement, par un tube central de 6 mm de diamètre intérieur et remontent dans un tube de 12 mm de diamètre intérieur et de 60 cm de longueur en traversant sur 12 cm la couche d'alliage, au niveau du milieu du four. Le tube du four

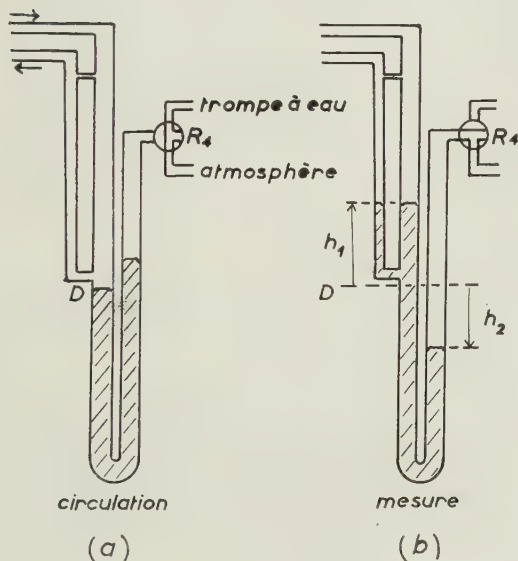


FIG. 3

Manomètre, sans volume mort.

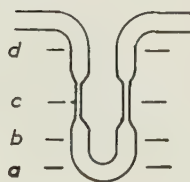


FIG. 4

Piège à hydrogène sulfuré,
à volume froid bien défini.

proprement dit est prolongé vers le haut par un tube de fer, de 16 cm de long, entouré d'amiante, destiné à diminuer le gradient vertical de température dans les gaz sortant du four, ceci afin d'empêcher un dépôt de soufre lors de la sortie des gaz (voir chapitre I, § 2).

La mesure du gradient de température selon l'axe du tube a montré que, dans la partie de 15 cm centrée sur le milieu des 12 cm d'alliage, la température est constante à mieux qu'un demi degré.

Les pertes d'hydrogène, par porosité de la silice (9), sont évitées grâce à une double enveloppe où l'on maintient une pression d'hydrogène égale à celle qui règne à l'intérieur de l'appareil. Quelques essais préliminaires nous ont montré que cela était absolument nécessaire : la partie chaude de notre appareil en silice (environ 120 cm², d'une épaisseur de 1,5 mm) laisse passer à 810° C environ 10^{-4} moles d'hydrogène par jour entre la pression de 700 mm d'un côté et le vide de l'autre ; ce chiffre est en excellent accord avec ceux de BARRER (9). Avec une double enveloppe, on peut espérer diviser ces pertes par cent, ce qui les rend alors tolérables. Cette double enveloppe est reliée à un ballon de cinq litres et, par un robinet R₅, à l'alimentation en hydrogène et à des pompes ; un manomètre M₂ y indique constamment la pression (fig. 2).

Pompe. — Les gaz se meuvent en circuit fermé grâce à une pompe en verre à piston et soupapes (68) (24). Le piston en verre, contenant un noyau de fer, suit une bobine concentrique extérieure, mue par un système bielle-manivelle. Une double enveloppe, vidée d'air, évite l'échauffement des gaz par la bobine. Les gaz décrivent tout le circuit en trois minutes et traversent les gradients de température à des vitesses voisines de dix centimètres par seconde, ce qui élimine toute possibilité de ségrégation thermique appréciable (23).

4°) DÉTERMINATION DES VOLUMES.

Afin de connaître les nombres de moles présentes dans l'appareil, il est nécessaire de connaître les volumes de ses différentes parties.

Le volume total et le volume partiel R₁R₂B du compartiment de dosage sont mesurés, pour une position repère du mercure du manomètre M₁, en pompant de l'air contenu dans ces volumes, à une pression connue, à l'aide d'une trompe à chute. Les volumes de gaz recueillis sont lus sur une cuve à mercure.

Le volume intérieur du manomètre M₁ (fig. 3), fonction de la dénivellation de mercure h_1 par rapport à un repère fixe, est mesuré, avant mise en place de celui-ci, par déplacement d'eau.

Ainsi le volume total est de $(263,1 - 0,0755h_1)$ cm³; h_1 étant exprimé en mm. Le volume partie R₁R₂B de $(176,7 - 0,0755h_1)$ cm³.

Le volume de la partie du piège P₁ (fig. 2 et 4), destiné à être plongé dans l'azote liquide, est mesuré par déplacement de mercure; son volume est de 1,92 cm³.

5°) MESURES DES TEMPÉRATURES.

Les températures sont mesurées à l'aide de couples chromel-alumel et d'un potentiomètre manuel MECI ESPM, donnant le centième de millivolt (0,25°).

Les extrémités froides des fils de chromel et d'alumel sont soudées à du fil de cuivre et ces soudures maintenues à température constante par un petit thermostat.

La soudure chaude chromel-alumel d'un premier couple est placée dans le tube du four, dans l'air, à l'extérieur de la double enveloppe du réacteur, au niveau du milieu de l'alliage. En début et fin de manipulation, ce couple est comparé entre 500 et 870° C à un deuxième couple placé à l'intérieur du tube central du réacteur lui-même (indications différant de 0 à 5° entre 520° C et 870° C). Ce deuxième couple a été étalonné à 441° C par ébullition de soufre dans un four réalisé suivant la technique décrite par G. RIBAUD (58); il a été ensuite étalonné à 1 066° par fusion d'un fil d'or. Une interpolation linéaire des corrections à apporter à une courbe standard entre 441 et 1 063° C a été faite à ce deuxième couple, puis au premier (corrections de 1 à 3° entre 520 et 870° C). Nous pouvons signaler qu'un essai avec un troisième couple chromel-alumel, placé dans la double enveloppe, donc sous hydrogène, était en désaccord avec les deux précédents d'environ 25° C à 870° C et 15° C à 520° C. Nous n'avons pas tenu compte des indications de ce dernier.

La moyenne des valeurs, lues en fonction du temps, à laquelle on applique les corrections précédentes, permet de connaître la température à $\pm 1^\circ$ C.

6°) DOSAGE DES GAZ.

Le dosage des gaz consiste en la mesure du rapport p de la pression d'hydrogène sulfuré à celle d'hydrogène, au sein de l'appareil. Ce dosage s'effectue sur la partie R₁R₂B de l'appareil (fig. 2).

On mesure tout d'abord la pression totale P, tout le circuit étant à la température ambiante T°K, en mesurant la pression atmosphérique H et les hauteurs h_1 et h_2 sur le manomètre en « position de mesure »

(fig. 3 b) : $P = H - (h_1 + h_2)$. Pour condenser l'hydrogène sulfuré, on dispose le manomètre en « position de circulation » (fig. 3 a) et on actionne la pompe. On refroidit ensuite le piège P_1 (fig. 2 et 4) par de l'azote liquide ; on amène le niveau de l'azote d'abord au repère a (fig. 4) pour condenser la plus grosse partie d' H_2S , puis on le monte progressivement au niveau b ; on le porte ensuite au niveau d, puis on le ramène en b en regardant s'il s'est déposé quelque chose au niveau d ; quand il ne s'y dépose plus rien, on porte de l'azote liquide en c, en face d'un repère sur le verre. On a alors condensé tout l'hydrogène sulfuré et le volume froid v à la température T_0 en-dessous du niveau c est bien connu. On arrête la pompe, on met le manomètre en « position de mesure » (fig. 3 b) et on lit les nouveaux niveaux de mercure h'_1, h'_2 . On en déduit une pression d'hydrogène : $\pi = H - (h'_1 + h'_2)$ correspondant à de l'hydrogène situé dans un volume $V_0 - \alpha h'_1$, dont une partie v est à T_0 , le reste $V_0 - v - \alpha h'_1$ étant à T . Pour savoir sous quelle pression p cet hydrogène était dans le mélange initial, de pression totale P , dans le volume $V_0 - \alpha h'_1$, à la température T , il suffit écrire :

$$\frac{p(V_0 - \alpha h'_1)}{T} = \pi \cdot \frac{V_0 - v - \alpha h'_1}{T} + \pi \frac{v}{T_0}$$

d'où l'on tire :

$$p = \pi + \pi \cdot \frac{\left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{v}{\alpha} + h_1 - h'_1}{\frac{V_0}{\alpha} - h_1}$$

Dans le cas présent, les quantités v, V_0, α ont été déterminées avec précision (voir chap. II, § 4) : $v = 1,92 \text{ cm}^3$, $V_0 = 176,7 \text{ cm}^3$, $\alpha = 0,0755$, ici $T_0 = 78^\circ \text{ K}$ et T peut varier entre 288 et 298° K . Cette variation de T influe peu sur la correction et nous adopterons pour T une valeur moyenne de 293° . Ainsi :

$$p = \pi + \pi \cdot \frac{70 + h_1 - h'_1}{2340 - h_1}$$

d'où :

$$\rho = \frac{P - p}{p}$$

Les corrections dues à la dilatation du mercure en fonction de la température ambiante n'ont pas lieu d'être faites, car on n'a besoin que

de rapports de pressions dont les valeurs absolues n'ont pas besoin d'être connues.

Cette façon de faire élimine toute source d'erreurs ; la seule imprécision vient des erreurs d'appréciation des niveaux de mercure (0,1 mm). Les résultats sont très reproductibles, donnant une précision sur ρ meilleure que $\pm 0,001$.

7°) DÉTERMINATION DU TITRE DE L'ALLIAGE.

Nous savons (chap. II, § 2) que nous avons introduit, une fois pour toutes, $\gamma_0 = 4094 \cdot 10^{-5}$ atomes-gramme de cuivre et $\epsilon_0 = 3958 \cdot 10^{-5}$ atomes-gramme d'or à l'état d'alliage homogène. Après avoir fait le vide dans tout l'appareil, on introduit successivement H_2 et H_2S dans le compartiment R_1BR_2 , en quantités connues, mesurées grâce au manomètre M_1 . Pour faire varier ces quantités, on peut faire sortir du mélange et faire rentrer l'un ou l'autre des gaz.

Soient $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \epsilon_0$ respectivement les quantités introduites en atomes ou molécules gramme de H_2S, H_2, Cu et Au . Désignons par $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$, les quantités en atomes ou molécules gramme de H_2S, H_2, Cu, Cu_2S, Au présents dans l'appareil et par ρ le rapport des pressions de H_2S à H_2 et N le titre en cuivre de l'alliage, quand un équilibre est atteint, on a :

$$\rho = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{Loi des gaz parfaits})$$

$$N = \frac{\gamma}{\epsilon + \gamma} \quad (\text{Définition de } N)$$

$$\alpha + \delta = \alpha_0 \quad (\text{Bilan du soufre})$$

$$\alpha + \beta = \alpha_0 + \beta_0 \quad (\text{Bilan de l'hydrogène})$$

$$\gamma + n\delta = \gamma_0 \quad (\text{Bilan du cuivre})$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \quad (\text{Bilan de l'or})$$

système qui fournit :

$$(X) \quad N = \frac{\gamma_0 (\rho + 1) + n(\beta_0 \rho - \alpha_0)}{(\epsilon_0 + \gamma_0) (\rho + 1) + n(\beta_0 \rho - \alpha_0)}$$

où n est le rapport du nombre d'atomes de cuivre à celui de soufre dans le sulfure cuivreux non-stoechiométrique Cu_nS . Nous avons vu (chap. I, 4) que la faible différence x entre 2 et n ($n = 2 - x$) était liée à ρ par la relation (chap. I, IX) :

$$x = x_0 \sqrt{\frac{\rho}{K}} - \frac{1}{2} \left(x_0 \sqrt{\frac{\rho}{K}} \right)^2$$

Ainsi, la seule mesure de ρ fournit avec certitude la valeur du titre en cuivre N de l'alliage. Un calcul d'erreur montre que toutes les erreurs sont pratiquement négligeables devant celles de la détermination du titre de l'alliage initial, obtenu par analyse chimique. Tous les soins apportés à ce dosage nous permettent de connaître ce titre N_0 à 0,001 près. Ainsi, nos titres sont connus sensiblement à 0,001 près.

8°) CONDUITE DES EXPÉRIENCES.

Après l'introduction de l'alliage, on vide l'appareil à la pompe à diffusion de mercure, puis on chauffe l'alliage tout en pompant pour le dégazer. On introduit des quantités mesurées d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré de façon que la pression totale reste aux environs de 600 à 700 mm. On attend l'équilibre pour chaque température du four en pratiquant plusieurs mesures échelonnées de ρ . Ces mesures sont effectuées pour chaque remplissage de l'appareil, aux diverses températures successivement atteintes par valeurs croissantes et décroissantes ; en revenant à une température déjà étudiée, on a toujours les mêmes valeurs, ce qui montre que les équilibres s'atteignent facilement. On modifie alors le remplissage en soutirant une quantité connue de mélange connu et en introduisant H_2S pur ou H_2 pur, suivant les cas. On décrit à nouveau les différentes températures, et ainsi de suite.

Nous avons opéré les remplissages en commençant par des quantités faibles de H_2S , conduisant à des titres en cuivre élevés, pour progresser en allant vers les titres faibles. Un retour en arrière nous a permis de contrôler que nos bilans étaient exacts. En fin de mesures, un bilan complet de vérification a pu être fait en sortant les gaz et le solide.

CHAPITRE III

RÉSULTATS - INTERPRÉTATION

1°) RÉSULTATS BRUTS.

Le tableau III donne les valeurs des quantités mesurées expérimentalement pour chacun des trente-sept cas d'équilibre étudiés : la valeur de la température en degrés absolus (colonne 1) ; la valeur de ρ , moyenne de plusieurs mesures — 140 mesures pour 37 moyennes — (colonne 2) ; les deux quantités α_0 et β_0 , nombre de moles respectivement de H_2S et H_2 introduites dans l'appareil (colonnes 3 et 4). Ou aura tous les

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T°K	ρ	$\alpha_0 \cdot 10^6$	$\beta_0 \cdot 10^6$	N	a	— RTLn γ exp.	— RTLn γ calc.	Δ
957	0,0210	2616	+ 5060	0,4766	0,1666	1999	1990	+ 9
1070	0,0288	—	—	0,4774	0,1866	1997	2010	— 13
1154	0,0355	—	—	0,4780	0,1978	2023	2022	+ 1
799	0,0159	4764	+ 4041	0,4449	0,1125	2182	2168	+ 14
954	0,0290	—	—	0,4465	0,1406	2186	2194	— 8
1056	0,0380	—	—	0,4477	0,1576	2191	2211	— 20
1154	0,0485	—	—	0,4490	0,1692	2238	2227	+ 11
869	0,0310	6612	+ 2278	0,4168	0,1048	2384	2376	+ 8
952	0,0405	—	—	0,4181	0,1183	2389	2389	0
1054	0,0517	—	—	0,4197	0,1345	2383	2408	— 25
1153	0,0650	—	—	0,4214	0,1458	2431	2421	+ 10
949	0,0620	8682	— 2911	0,3804	0,0952	2613	2649	— 36
1050	0,0800	—	—	0,3820	0,1071	2653	2668	— 15
1151	0,0988	—	—	0,3839	0,1178	2701	2687	+ 14
798	0,0433	9329	— 411	0,3685	0,0678	2685	2683	+ 2
867	0,0563	—	—	0,3705	0,0771	2706	2690	+ 16
949	0,0714	—	—	0,3728	0,0883	2718	2701	+ 17
1052	0,0893	—	—	0,3755	0,1018	2729	2715	+ 14
1153	0,1068	—	—	0,3780	0,1137	2753	2729	+ 24
1049	0,1195	—	—	0,3496	0,0875	2889	2895	— 6
794	0,0793	10693	— 2946	0,3242	0,0492	2974	2974	0
868	0,0998	11693	— 2781	0,3275	0,0581	2983	2980	+ 3
949	0,1200	—	—	0,3307	0,0680	2983	2988	— 5
1053	0,1460	—	—	0,3346	0,0798	3001	2999	+ 2
1152	0,1687	—	—	0,3378	0,0903	3021	3011	+ 10
794	0,1273	13441	— 4540	0,2910	0,0388	3179	3186	— 7
867	0,1535	—	—	0,2951	0,0466	3180	3189	— 9
950	0,1815	—	—	0,2994	0,0554	3184	3195	— 11
1051	0,2146	—	—	0,3042	0,0654	3209	3203	+ 6
1151	0,2388	—	—	0,3075	0,0757	3206	3219	— 13
797	0,201	14975	— 6779	0,2609	0,0312	3363	3371	— 8
869	0,237	—	—	0,2657	0,0377	3371	3373	— 2
948	0,273	—	—	0,2704	0,0449	3383	3381	+ 2
795	0,436	17569	— 10274	0,2116	0,0209	3655	3646	+ 9
878	0,495	—	—	0,2165	0,0268	3642	3652	— 10
792	0,526	18816	— 9816	0,2010	0,0188	3730	3699	+ 31
878	0,653	19274	— 10274	0,1994	0,0233	3744	3751	— 7

éléments du calcul connaissant les valeurs constantes $\gamma_0 = 40940 \cdot 10^{-6}$ et $\varepsilon_0 = 39570 \cdot 10^{-6}$, nombres d'atomes-grammes respectivement de cuivre et d'or introduits, ainsi que la valeur de la constante K déduite des mesures de BROOKS (30) :

$$\begin{aligned} -4,5757 \log_{10} K &= \frac{15736}{T} - 61,854 + 21,274 \log_{10} T \\ &- 3,350 \cdot 10^{-3} T - 0,0507 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,0528 \cdot 10^{-9} T^3 \end{aligned}$$

enfin, pour tenir compte de la non-stoechiométrie du sulfure cuivreux, on utilisera la valeur $x_0 = 5,4 \cdot 10^{-4}$.

Ces données fourniront, par les relations établies aux chapitres précédents :

$$(IX) \quad n = 2 - x_0 \left(\frac{\rho}{K} \right)^{1/2} - \frac{x_0^2}{2} \left(\frac{\rho}{K} \right)$$

$$(X) \quad N = \frac{\gamma_0 (\rho + 1) + n(\beta_0 \rho - \alpha_0)}{(\varepsilon_0 + \gamma_0) (\rho + 1) + n(\beta_0 \rho - \alpha_0)} \text{ porté à la colonne 5.}$$

$$\begin{aligned} (VIII) \quad a &= \left(\frac{K}{\rho} \right)^{1/2} - \frac{x_0}{2} \left[1 - \left(\frac{K}{\rho} \right)^{1/2} \right] \text{ porté à la colonne 6.} \\ &- RT \ln \gamma = -RT \ln \frac{a}{N} \text{ porté à la colonne 7.} \end{aligned}$$

Dans les colonnes 8 et 9 sont inscrites des valeurs qui seront explicitées plus loin dans ce chapitre (§ 3).

2°) INFLUENCE DE LA NON-STOECHIO MÉTRIE DU SULFURE CUIVREUX SUR NOS RÉSULTATS.

Les raisonnements et les données qui nous ont servi à effectuer les calculs précédents sont très sûrs, excepté ce qui a trait à la non-stoechiométrie du sulfure cuivreux. Il faut cependant bien voir que cette faible non-stoechiométrie n'introduit en réalité qu'une correction très faible. Ne pas tenir compte de cette non-stoechiométrie revient à faire dans nos équations $x_0 = 0$. Une incertitude sur l'ampleur de cette non-stoechiométrie revient à prendre pour x_0 une valeur autre que celle de $5,4 \cdot 10^{-4}$ qui nous a servi dans nos calculs. Or, prendre $x_0 = 0$ conduirait, à titre égal, à des valeurs de $-RT \ln \gamma$ inférieures à celles données précédemment d'environ deux calories pour les titres voisins de 0,5, à cent calories pour les titres voisins de 0,2, c'est-à-dire que notre correction atteint au maximum 3 % sur $RT \ln \gamma$. On voit qu'une erreur, même de

10 % sur x_0 , ne saurait influencer nos résultats. Néanmoins, négliger la non-stoechiométrie introduirait une erreur supérieure à nos erreurs d'expériences. Il y a donc lieu de faire cette correction.

3°) SYNTHÈSE DES RÉSULTATS. - RECHERCHE D'UNE EXPRESSION ANALYTIQUE.

Dans ce qui suit, nous allons utiliser un certain nombre de notations que nous allons préciser :

R est la constante des gaz parfaits, T la température en degrés Kelvin. L'indice 1, au bas à droite d'un symbole, signifie que la grandeur représentée par le symbole s'applique au cuivre, l'indice 2 à l'or. Les titre N_i sont les titres atomiques ($N_1 + N_2 = 1$).

μ_i , h_i et s_i sont respectivement les potentiels chimiques, enthalpies et entropies spécifiques atomiques du métal i dans l'alliage.

μ_{oi} , h_{oi} et s_{oi} sont respectivement les potentiels chimiques, enthalpies et entropies spécifiques atomiques du métal pur i à la température envisagée.

μ_i^* , h_i^* et s_i^* valeurs d'excès, sont respectivement les différences entre les valeurs de μ_i , h_i , s_i , dans la solution et les valeurs qu'auraient μ_i , h_i , s_i si la solution était idéale, c'est-à-dire :

$$\mu_i^* = \mu_i - (\mu_{oi} + RT \ln N_i)$$

$$h_i^* = h_i - h_{oi}$$

$$s_i^* = s_i - (s_{oi} - R \ln N_i)$$

a_i est l'activité définie par $\mu_i - \mu_{oi} = RT \ln a_i$ et γ_i le coefficient d'activité $\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$. μ_i^* , h_i^* et s_i^* peuvent s'exprimer en fonction seulement de γ_i et de ses variations avec T :

$$\mu_i^* = RT \ln \gamma_i$$

$$h_i^* = RT \ln \gamma_i - T \left[\frac{\partial (RT \ln \gamma_i)}{\partial T} - 1 \right]_{N_i}$$

$$s_i^* = - \left[\frac{\partial (RT \ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_{N_i}$$

Pour tenter de donner une expression analytique à nos résultats, il est commode de raisonner sur la quantité $\mu_i^* = RT \ln \gamma_i$ que nous venons de tabuler dans ce but (tableau III, colonne 7). Nous allons chercher tout d'abord par quel genre de développement analytique nous avons des chances de réussir.

Quand une solution est régulière ($s_1^* = 0$), $RT \ln \gamma_1$ est indépendant de la température, à titre constant. Ce n'est pas tout à fait notre cas. $RT \ln \gamma_1$ à titre constant varie linéairement avec T et le coefficient de variation $-s_1^*$ varie avec les titres, sensiblement en N_2^2 ; $s_1^* \neq 0,8 N_2^2$. Cette expression de s_1^* vérifie la relation de Duhem appliquée aux entropies d'excès. Ainsi, $RT \ln \gamma_1 - 0,8 T N_2^2$, indépendant de T , représente l'enthalpie d'excès h_1^* . Nous en cherchons une expression analytique. La formule de Van Laar ne convient pas. Le développement de Margules peut, au contraire, être poussé jusqu'à un nombre de termes suffisants pour qu'on ne perde pas de précision. La détermination du nombre de termes à prendre, ainsi que des valeurs de ces termes, ont pu être faites avec précision, sans perdre d'information, grâce au Centre de Calcul Numérique de l'Université de Nancy, sur sa calculatrice I. B. M. 650.

Posant :

$$Y = \frac{RT \ln \gamma_1}{(1 - N_1)^2}, \quad X = N_2 = 1 - N_1$$

nous disposons de trente-sept groupes de trois valeurs Y_i, T_i, X_i formant une matrice :

$$Y_i = \lambda T_i + b + cX_i + dX_i^2 + eX_i^3 + \dots$$

Il suffit de résoudre cette matrice en ne prenant que quatre, cinq ou six termes et de comparer les résultats. Ces matrices ont été résolues par les moindres carrés sur Y , c'est-à-dire que, dans le cas du développement à quatre termes, on annule les quatre dérivées partielles par rapport à λ, b, c, d de l'expression :

$$\xi = \sum_{i=1}^{37} \left[Y_i - (\lambda T_i + b + cX_i + dX_i^2) \right]^2$$

On obtient un système linéaire de quatre équations aux quatre inconnues λ, b, c, d .

Nos valeurs sont données avec quatre chiffres significatifs ; la machine, travaillant sur huit chiffres, peut aisément résoudre ce système avec toute la précision désirable. Les résultats de ces calculs sont assez

remarquables. Pour un développement à quatre termes, la machine fournit les valeurs : $\lambda = -0,80421$; $b = -6391,9$; $c = -3505,4$; $d = 6321,3$

Le dernier terme est aussi grand, sinon plus, que les deux précédents : l'expression de Y en fonction de X n'a pas l'allure d'un développement limité, lequel exigerait que les termes aillent en décroissant.

Pour un développement à cinq, comme à six termes, on retrouve la même valeur de λ , mais la matrice est sensiblement singulière : la machine calculant avec huit chiffres ne peut sortir avec certitude les quatre premiers chiffres des constantes. Les chiffres qu'elle donne conduisent à des écarts types supérieurs dans ce cas à celui que l'on avait pour un développement à quatre termes. Ceci veut dire que la fonction est très exactement représentée par un développement à quatre termes.

Pour chacune des valeurs du couple (T, N₁) ayant donné lieu à une mesure, nous avons déterminé ($-RT\ln\gamma_1$)_{cal.}, calculé par le développement à quatre termes, où λ , b, c, d ont les valeurs citées précédemment ; ces nombres sont donnés dans le tableau III, colonne 8, à côté de $-RT\ln\gamma_1$ mesuré (colonne 7). Dans la colonne 9 enfin, nous donnons la différence $\Delta = (-RT\ln\gamma_1)_{\text{exp.}} - (-RT\ln\gamma_1)_{\text{cal.}}$. Ces différences restent inférieures à 36 calories. L'écart type est ici de 14 calories, extrêmement faible. Nos mesures sont donc remarquablement représentées par :

$$(XI) \quad RT\ln\gamma_1 = - (6392 + 0,804 T) (1 - N_1)^2 - 3505 (1 - N_1)^3 + 6321 (1 - N_1)^4$$

Nous avons porté cette quantité sur la figure 5 avec les valeurs d'autres auteurs.

Toutes les grandeurs thermodynamiques de l'alliage sont ainsi déterminées, celle de l'or étant obtenues par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem :

$$(XII) \quad \left\{ \begin{array}{l} s_1^* = 0,804 N_2^2 \\ s_2^* = 0,804 N_1^2 \\ h_1^* = -6392 N_2^2 - 3505 N_2^3 + 6321 N_2^4 \\ h_2^* = 991 N_1^2 - 13352 N_1^3 + 6321 N_1^4 \end{array} \right.$$

Les excès d'enthalpie h^* , d'entropie s^* et d'énergie libre g^* d'une mole d'alliage, par rapport à la solution idéale, définis par :

$$h^* = N_1 h_1^* + N_2 h_2^*$$

$$s^* = N_1 s_1^* + N_2 s_2^*$$

$$g^* = N_1 \mu_1^* + N_2 \mu_2^*$$

sont alors donnés par :

$$(XIII) \quad \begin{cases} h^* = -(3576 + 4568 N_1 - 2107 N_1^2) N_1 N_2 \\ s^* = 0,804 N_1 N_2 \\ g^* = h^* - T s^* \end{cases}$$

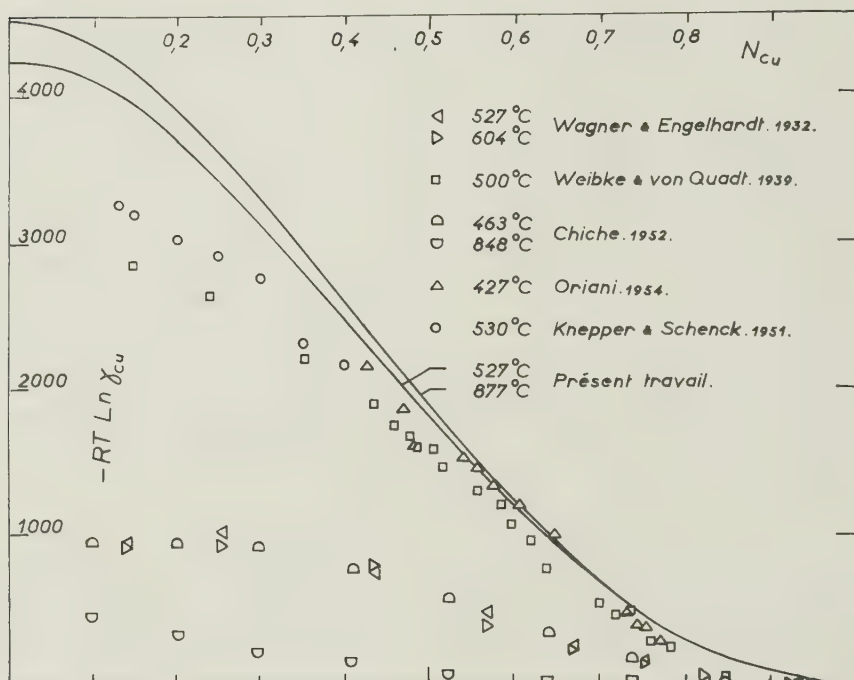


FIG. 5

Excès de potentiel chimique du cuivre dans les alliages or-cuivre en fonction du titre atomique en cuivre.

Ces formules, absolument conformes à nos expériences, permettent d'intrapoler et d'extrapoler les différentes données thermodynamiques des alliages or-cuivre en phase désordonnée et de dresser le tableau IV où sont portées les valeurs d'excès des enthalpies et entropies partielles et totales d'après les formules XII et XIII.

Dans le tableau V, nous donnons, en fonction du titre en cuivre N_1 , les activités et coefficients d'activité du cuivre et de l'or calculées d'après les formules XI et XII à 800 et 1150° K, c'est-à-dire aux températures extrêmes d'existence, à tout titre, de la solution solide désordonnée.

4°) COMPARAISON DES RÉSULTATS DE DIVERS AUTEURS.

a) *Activité du cuivre dans l'alliage.*

Nous avons porté sur la figure 5 les résultats de mesures d'activité du cuivre dans la phase désordonnée or-cuivre faites par divers auteurs. Nous avons omis de porter les résultats que SCHENK et KEUTH (66) ont obtenus pour des titres en cuivre variant entre 0,8 et 1 et qui n'apportent pas d'éléments à cette discussion. De même, on ne peut tenir compte des mesures de pression de vapeur d'or au-dessus d'alliages effectuées par HALL (29); tout au plus, peut-on dire que, aux titres élevés en or, l'accord entre ce dernier et les autres auteurs ou nos valeurs du tableau V est acceptable; de toute façon, ces valeurs ne sont pas assez précises pour en déduire par l'équation de Gibbs-Duhem les activités du cuivre dans l'alliage.

Notre comparaison ne peut porter que sur les travaux de KNEPPER et SCHENCK (65) (67) par équilibre chimique, et ceux des auteurs ayant mesuré des f. é. m. de piles (76) (80) (20) (50). Ces premiers avaient étudié l'influence de la présence de métaux précieux sur de nombreux équilibres, en particulier celle de l'or sur l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène, sans en comprendre la provenance. C'est en 1938 que DODÉ (25) posa les bases de l'influence sur un équilibre de la miscibilité de l'un des corps en réaction, donnant précisément l'interprétation des travaux de SCHENK publiés à cette date. Néanmoins, ce ne fut qu'en 1951 que SCHMALL (67) tira, des mesures de SCHENK, les activités du cuivre dans ses alliages avec l'or. Ces expérimentateurs, n'ayant pas interprété leurs mesures, n'ont évidemment pas pu prêter attention à l'importance de l'homogénéité de l'alliage que nous avons signalée (chap. I, § 5).

La comparaison de nos résultats à ceux obtenus par mesure de forces électromotrices est plus difficile. En effet, quatre auteurs effectuant les mêmes mesures ont obtenu des résultats différant entre eux dans un rapport atteignant sept pour les f. é. m. ou le logarithme des activités. Nos écarts à l'idéalité sont plus grands (fig. 5) que ceux déterminés par f. é. m. Les résultats les plus proches des nôtres sont ceux de R. A. ORIANI (50) que, malheureusement, celui-ci a limités au titre le plus pauvre en cuivre de 0,425.

Tous les auteurs ont signalé dans leurs mesures de f. é. m. diverses anomalies; en particulier, une attaque apparente des électrodes au cours du temps; la nécessité d'attendre une valeur stable de la f. é. m. pendant des délais très divers chez des auteurs différents (trois à cent heures chez ORIANI, une dizaine de minutes chez CHICHE). CHICHE a montré qu'il était difficile de se débarrasser des dernières traces de composés du cuivre

divalent dans l'électrolyte, rendant celui-ci noir, en l'absence de précautions rigoureuses. En théorie d'ailleurs, il faut bien voir que les mesures de f. é. m. ne sont pas des mesures d'équilibre, comme l'a fait remarquer très justement R. A. ORIANI (50). Si l'équilibre électrochimique est réalisé pour le cuivre entre les deux électrodes, il ne l'est pas pour l'or. La réaction :



peut amener un transfert d'or d'une électrode à l'autre, malgré la faible teneur en ions Au^+ dans l'électrolyte. Diminuer les courants de convection, comme l'ont fait certains auteurs, ne peut qu'atténuer ces échanges, mais pas les supprimer. Un courant dû aux ions Au^+ doit exister. Ainsi ORIANI a observé que les valeurs obtenues par températures croissantes ne se superposaient pas absolument à celles obtenues ensuite par températures décroissantes. Cette différence reste faible cependant, et, en tous cas, de très loin inférieure aux différences entre les valeurs obtenues par des auteurs différents.

Il semble bien qu'une autre grosse source d'erreur soit venue perturber les mesures de certains chercheurs. Cette source d'erreur ne me semble pas jusqu'à présent avoir été élucidée ; les considérations précédentes ne suffisent pas à en expliquer l'ampleur. On peut se demander si les phénomènes de dissolution de métaux dans les sels fondus (34) ne peuvent pas jouer un rôle ici, certaines de ces solutions présentent même une conductibilité électronique. Dans l'état actuel de cette question, il semble donc difficile de se fier à un résultat obtenu par mesure de f. é. m. C'est d'ailleurs pourquoi nous avons voulu reprendre ces mesures par une autre méthode.

Nos mesures ne sont pas sujettes aux critiques précédentes ; elles nous semblent donc pouvoir servir de base à des études ultérieures par f. é. m. On comprend bien que tout courant parasite insoupçonné abaissera les f. é. m. lues ; c'est ainsi que l'on peut dire que plus une f. é. m. est grande et plus on doit se rapprocher de la f. é. m. vraie. Nos valeurs sont effectivement plus élevées que celles des différents auteurs opérant par f. é. m. (fig. 5). *A posteriori*, on peut penser que celles de ORIANI sont ainsi les plus proches de la réalité et il conviendrait, pour faire une étude des sources d'erreurs dans ce genre de mesure, de tenir compte des divers modes opératoires des auteurs.

Une grosse objection aux mesures de f. é. m. a été pendant longtemps que la présence de surstructures dans les alliages n'a pas été repérée sur les courbes de f. é. m. en fonction du titre. Cela était absolument anormal. En particulier, WAGNER et ENGELHART, CHICHE et même WEIBKE et von QUADT ne les ont pas vues, bien que les mesures de ces derniers soient assez proches des nôtres. En revanche, R. A. ORIANI les a repérées ; il

il y a là un grand progrès, mais l'analyse des résultats de ORIANI montre que l'accord avec des travaux précis par rayons X (54) est plus qualitatif que quantitatif, montrant que la précision, que l'on serait en droit d'attendre des mesures de f. é. m., est illusoire.

b) Entropies de mélange.

Nous avons trouvé comme entropie de mélange pour une mole d'alliage :

$$s = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) + 0,804 N_1 N_2$$

Cette entropie de mélange, toujours positive, est supérieure à l'entropie de mélange de solutions idéales de la quantité $0,804 N_1 N_2$. Elle atteint un maximum de 1,58 u. e. pour $N_1 = N_2 = 0,5$ valeur supérieure de 0,20 u. e. seulement aux 1,38 u. e. de mélange des solutions idéales.

R. A. ORIANI, par mesures de f. é. m. (50), trouve, au contraire, cet excès négatif, d'une quantité très faible, il est vrai, puisque au maximum, en valeur absolue, de l'ordre de 0,07 u. e. vers le titre en cuivre $N_1 = 0,6$. Il interprète cet excès négatif comme un reste d'ordre dans les solutions dites désordonnées.

Il faut remarquer ici qu'il y a lieu de ne pas confondre les transformations à volume constant avec celles à pression constante. Les théoriciens considèrent, en général, celles à volume constant, les expérimentateurs celles à pression constante. En particulier, la notion de solution régulière conduit à un excès d'entropie de mélange nulle par rapport à une solution idéale, lorsqu'on opère à volume constant. Nos mesures conduisent à des valeurs à pression constante. Il y a donc lieu d'évaluer la différence entre ces deux grandeurs.

La thermodynamique classique (26) nous apprend que la différence des entropies de mélange à pression et à volume constants $S_p - S_v$ est liée à la variation de volume $V - V_0$ lors du mélange des éléments pour former l'alliage à pression constante, ainsi qu'aux coefficients α de dilatation thermique et β de compressibilité de l'alliage, par la relation $S_p - S_v = \frac{\alpha}{\beta} (V - V_0)$, si α est indépendant de t et β de p . α et β dans cette relation peuvent être pris comme proportionnels aux titres volumiques molaires des éléments constituants de l'alliage (64), ce qui conduit ici à des valeurs (17) de α/β comprises, suivant les titres, entre 70 et 74 atm par degré, soit à 1,74 cal. cm^3 par degré en moyenne. Ainsi, $S_p - S_v = 1,74 (V - V_0)$, exprimé en cal. $\text{d}^0 \cdot \text{moles}^{-1}$, si $V - V_0$ l'est en $\text{cm}^3 \cdot \text{moles}^{-1}$. Appliquant cette relation aux valeurs de variation de volumes $V - V_0/V_0$ tabulées par KUBASCHEWSKI (44), on obtient en fonction du titre en cuivre les valeurs de $S_p - S_v$ inscrites dans la colonne 3 du tableau VI.

Dans ce tableau, nous avons porté en colonne 4 nos valeurs s^* trouvées au § 2 du présent chapitre, entropies d'excès de mélange à pression constante, que nous désignerons par s_p^* . Dans la colonne 5 se trouve l'entropie d'excès de mélange à volume constant :

$$s_v^* = s_p^* - (S_p - S_v).$$

TABLEAU VI

1	2	3	4	5
N_1	$\frac{V - V_0}{V_0}$	$S_p - S_v$	s_p^*	s_v^*
0,1	+ 0,0025	0,044	0,072	0,028
0,2	+ 0,005	0,084	0,129	0,045
0,3	+ 0,0072	0,117	0,169	0,052
0,4	+ 0,0095	0,148	0,193	0,045
0,5	+ 0,0115	0,172	0,201	0,029
0,6	+ 0,0125	0,181	0,193	0,012
0,7	+ 0,010	0,139	0,169	0,030
0,8	+ 0,0065	0,087	0,129	0,042
0,9	+ 0,0032	0,042	0,072	0,030

Alors que s_p^* atteint 0,2 u. e., s_v^* n'est plus que de 0,02 à 0,05 u. e., c'est-à-dire qu'à nos erreurs expérimentales et aux incertitudes du calcul de s_v^* à partir de s_p^* près, on peut dire que s_v^* est sensiblement nul. L'excès d'entropie que nous avons trouvé est formé en quasi totalité par la différence entre les entropies de mélange à pression constante et à volume constant. On peut ainsi dire que notre solution est exactement régulière au sens où l'entendait HILDEBRAND (33), en n'oubliant pas que cela n'implique pas une entropie de mélange à pression constante égale à celle d'une solution idéale.

Différents auteurs ont perfectionné et précisé la notion de solution régulière. Tous ces auteurs conservent une entropie de mélange à volume constant égale à celle d'une solution idéale. SCOTT, en unifiant ces vues diverses (69), montre que les principaux travaux se ramènent tous à des schémas comparables. En particulier, PRIGOGINE et MATHOT (56) ont implicitement déduit de leurs paramètres énergétiques les coefficients de dilatation α et de compressibilité β des solutions. On en déduit que le rapport α/β ne dépend plus de la solution :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{25}{V_0} \text{ en calories. cm}^3. \text{ par degré}$$

Dans notre cas, V_0 variant entre $7,1 \text{ cm}^3$ et $10,3 \text{ cm}^3$, α/β varie entre 2,4 et 3,5 cal. d $^{\circ-1}$. cm 3 , alors que la valeur expérimentale de β (17) conduit à 1,74 cal. d $^{\circ-1}$. cm 3 . Si l'on admet que l'entropie de mélange à volume constant est nulle pour ces alliages, nos valeurs mesurées d'entropie de mélange à pression constante conduisent à une valeur de α/β voisine de 2,3 cal. d $^{\circ-1}$. cm 3 . L'accord est donc ici satisfaisant. Nous pouvons conserver notre expression $0,804 N_1 N_2$ comme entropie d'excès, plus commode à utiliser que $1,74 (V - V_0)$ et certainement tout aussi valable.

c) *Chaleur de formation des alliages.*

Déduisant l'entropie de mélange obtenue précédemment des valeurs d'enthalpie libre, on obtient la chaleur de formation d'une mole d'alliage qui, en calories, sera donnée, en fonction du titre atomique en cuivre N_1 , par la relation :

$$(XIII) \quad -h^* = (3576 + 4568 N_1 - 2107 N_1^2) N_1 (1 - N_1)$$

Cette chaleur de mélange est toujours positive et passe par un maximum de 1345 calories pour le titre $N_1 = 0,551$. Nous l'avons représentée sur la figure 6, sur laquelle nous avons adjoint les valeurs directes obtenues par calorimétrie par divers auteurs (62) (52) (51).

Etant donné l'imprécision des mesures calorimétriques, l'accord est excellent.

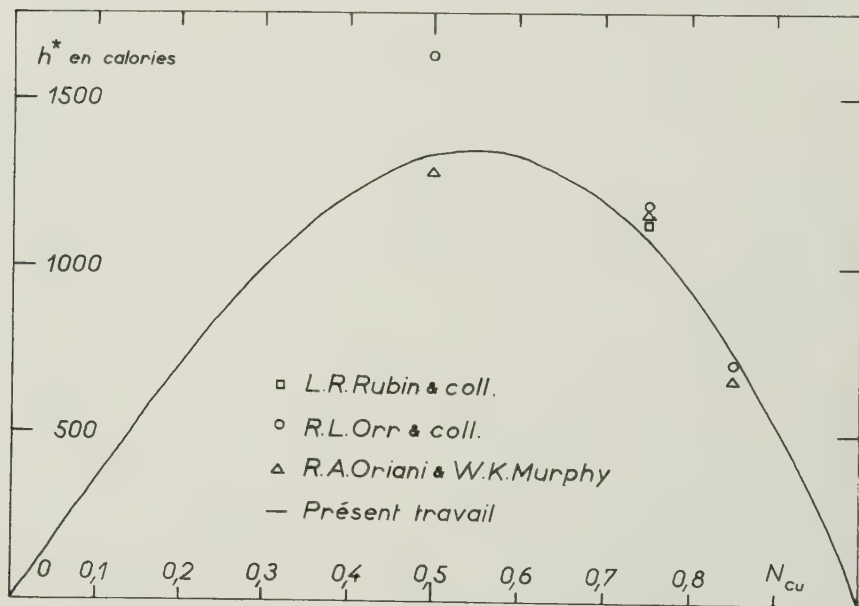


FIG. 6
Chaleurs de formation de la solution désordonnée or-cuivre.

APPENDICE A LA PREMIERE PARTIE

MESURE DES CHALEURS DE FORMATION DES OXYDES DE CUIVRE.

P. CHICHE et M. DODÉ (21) ont montré comment la mesure conjointe des activités du cuivre dans les alliages or-cuivre, et des pressions d'oxygène au-dessus de mélanges d'alliage or-cuivre et d'oxyde cuivreux ou cuivrique amenait à la connaissance des chaleurs de formation de ces oxydes. Les résultats de leur travail peuvent être révisés grâce à nos déterminations des activités des alliages or-cuivre ainsi qu'à des valeurs plus précises des entropies des oxydes de cuivre (35) (36). En adoptant ces valeurs ainsi que les entropies de l'oxygène et du cuivre du NBS (61), les chaleurs spécifiques des constituants de KELLEY (40), les pressions mesurées par CHICHE (20) et nos activités de l'or dans les alliages, on obtient respectivement vingt-huit et cinquante valeurs indépendantes des chaleurs de formation standard des oxydes cuivreux et cuivrique (5).

Les moyennes de ces valeurs, jointes à quelques valeurs extraites de la littérature sont portées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

	Présent travail	Extrêmes relevés dans la littérature	NBS (61)	Thomsen (75)
$Q_{\text{Cu}_2\text{O}}^0$	40700 ± 300	34300 (20) à 43000 (81)	39840	40810
Q_{CuO}	37500 ± 300	33000 (81) à 38500 (79)	37100	37160

Chaleurs de formation des oxydes de cuivre en cal. mole⁻¹.

Nous pensons que la première valeur du NBS est trop faible ; il est curieux de constater que la première détermination, effectuée par THOMSEN, thermochimiste de qualité exceptionnelle, conduit aux données les plus proches des nôtres.

DEUXIEME PARTIE

Transformations $\beta - \beta'$ des Laitons

INTRODUCTION

Considérons une solution solide de substitution de deux métaux, formant un cristal. Les deux sortes d'atomes, constituant la solution, peuvent être répartis au hasard sur les nœuds du réseau cristallin : on dira que cette solution est désordonnée ; le passage à une composition stoechiométrique simple n'amène aucune singularité. Au contraire, les deux sortes d'atomes peuvent ne pas être répartis au hasard et présenter une régularité parfaite lorsque la composition de l'alliage correspond à une formule stoechiométrique simple : la solution forme alors un composé défini intermétallique ; l'alternance régulière des atomes dans le cristal se perdra un peu en dehors de la composition stoechiométrique particulière, mais subsistera néanmoins statistiquement partiellement. Cette solution solide est dite ordonnée.

On conçoit facilement que l'agitation thermique tende à détruire l'ordre d'un cristal. On observe ainsi fréquemment des solutions solides ordonnées à basse température qui se transforment en solutions désordonnées à plus haute température.

Nous allons nous intéresser à ces transformations ordre-désordre. A priori, on pouvait penser que ces transformations se présentent comme des transformations polymorphiques ordinaires, analogues à la fusion d'un corps, transformations avec discontinuité d'entropie et présence de deux phases, transformations dites du premier ordre.

Différentes investigations infirment cette façon de voir. La chaleur spécifique d'un alliage de composition stoechiométrique présentant ce phénomène croît de plus en plus, à mesure que sa température croît, jusqu'à atteindre un maximum pour décroître ensuite brusquement. La diffraction des rayons X montre, pour un alliage ordonné à longue distance, des raies de surstructure, dues à une diminution des symétries lorsque les atomes sont ordonnés. L'intensité de ces raies varie régulièrement avec la température. Ces deux propriétés montrent que la mise en désordre

d'un cristal ordonné est progressive, comme l'est la transformation du fer au passage du point de Curie. Ces transformations ont été nommées transitions λ . BRAGG et WILLIAM ont donné une théorie de la transformation ordre - désordre des laitons β , très satisfaisante à beaucoup d'égards, qui conduit à une discontinuité des chaleurs spécifiques lorsqu'on élève la température, c'est-à-dire à une transformation du deuxième ordre. Un point de vue moderne se développa assignant aux surstructures des transformations du deuxième ordre. D'excellentes mises au point furent publiées par F. C. NIX et W. SCHOCKLEY (49) et par BOULLE (16).

Devant les succès du point de vue moderne, les auteurs oublièrent peu à peu le point de vue classique, bien que certaines transformations ordre - désordre semblaient se produire avec un changement de phase certain. Dès 1928, JOHANSSON et LINDE (15) trouvaient dans les alliages Or - Cuivre, au voisinage de la composition Au-Cu, la coexistence de deux phases. De même, ESCH et SCHNEIDER (27), en 1944, sur Ni-Pt. Néanmoins, il fallut attendre les résultats de NEWKIRK et collaborateurs, en 1950 (47), sur Pt-Co pour avoir une étude importante sur un changement de phase bien prouvé dans une surstructure d'alliage métallique et ramener l'attention sur ce problème. D'autres mises en évidence très nettes de ce phénomène suivirent en particulier sur Pt-Cu (2). Mais certains alliages, présentant une surstructure, refusèrent cependant de montrer une transformation du premier ordre.

Il faut tout d'abord bien distinguer (55) entre transition λ et transformation du deuxième ordre. L'ordre d'une transformation, défini par EHRENFEST comme l'ordre le plus petit des dérivées successives de la fonction de GIBBS qui présentent une discontinuité, ne peut être déterminé que pour une transformation brusque. Une transformation du deuxième ordre n'est pas forcément progressive, et réciproquement : la perte de supraconductibilité des métaux, par transition du deuxième ordre non progressive, en donne un exemple. A une transformation progressive, il peut, à priori, se superposer une transformation brusque aussi bien d'ordre un que d'ordre deux ou plus ; il peut aussi bien ne se superposer aucune transformation brusque d'ordre défini. Qu'en est-il dans la réalité ? On ne peut être sûr de ne pas avoir de transformation brusque que si l'on n'en trouve pas, après en avoir recherché successivement d'ordres croissants. Plus l'ordre cherché est grand, plus la recherche devient difficile pour même devenir vaine. Actuellement, seule la recherche expérimentale de transformation du premier ordre peut être tentée. Ainsi, dans ces transformations ordre - désordre, lorsque l'on trouve une transformation du premier ordre, on peut dire que ces phénomènes procèdent du point de vue classique. Si, en revanche, on ne peut y trouver de transformation de premier ordre, on dit que les phénomènes procèdent du point de vue moderne, bien que l'on n'ait jamais mis en évidence, alors, de transfor-

mations brusques du deuxième ordre, comme le voudrait la théorie de BRAGG et WILLIAM ; la plupart des auteurs parlent, cependant, de transformations du deuxième ordre, dans ces cas, où l'on a prouvé seulement l'existence de transitions λ .

Pour trancher entre les deux aspects, classique et moderne, il faut bien voir que rechercher une transformation du premier ordre peut être chose difficile, si cette transformation est de faible amplitude. Elle peut être tellement discrète qu'elle devienne extrêmement difficile à saisir. D'autre part, une transformation classique, donc isotherme dans des conditions d'équilibre, si elle n'est pas instantanée, paraît étalée en température lors de mesures dynamiques. Le fait qu'on ne distingue aucune discontinuité à première vue, soit par des mesures de chaleurs spécifiques, soit aux rayons X, soit par d'autres méthodes physiques, n'est donc pas une preuve certaine que la transformation relève du point de vue moderne. On peut toujours penser qu'une méthode plus fine d'analyse permettrait de mettre en évidence une transformation classique discrète.

Ainsi, certains auteurs pensent que toutes les surstructures présentent une transformation du premier ordre (58), bien que certaines n'aient encore pu être mises en évidence expérimentalement. D'autres cependant pensent qu'il en existe deux types (37). Les opinions se sont même quelquefois passionnées au point que des expérimentations visiblement non convaincants aient été avancées par certains pour tenter de prouver la réalité de leur point de vue. A notre avis, il faut tout d'abord bien distinguer plusieurs cas.

Pour de nombreuses surstructures, les rayons X ont mis en évidence une différence de maille cristalline entre les alliages ordonnés et désordonnés. Certaines solutions solides désordonnées donnent naissance à des solutions ordonnées de type cristallin très différent. Ainsi, la solution solide continue entre le chrome et le titane est cubique centrée ; vers la composition TiCr_2 , naît en son sein une solution cubique à face centrée (30). Il ne peut y avoir de doute ici ; le passage de l'une à l'autre forme est une transformation du premier ordre.

La différence peut être plus discrète. Ainsi, un réseau cubique à face centrée peut donner une maille seulement légèrement déformée, par exemple tétragonale à face centrée ; c'est le cas de Pt-Co désordonné cubique ($a = 3,751 \text{ \AA}$) qui, en s'ordonnant, donne un cristal tétragonal ($a = 3,793 \text{ \AA}$, $c = 3,675 \text{ \AA}$, $c/a = 0,969$) (47). De même, Pt-Cu cubique en phase désordonnée devient, en s'ordonnant, rhomboédrique, mais faiblement seulement ; ($a = b = c = 7,577 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ 45'$, à 720° C) (78). Dans des cas semblables (Ni-Pt, Au-Cu ...), la coexistence de deux phases a toujours pu être prouvée : ces transformations sont du premier ordre.

Dans d'autres cas, la maille reste du même système, accusant simplement, en s'ordonnant, une variation de ses dimensions : Cu_3Au à face centrée le reste en s'ordonnant, mais le paramètre varie brusquement d'environ 1,3 % (39). Cette dernière transformation a été longtemps considérée comme du deuxième ordre, jusqu'à ce qu'elle tombe dans celles du premier ordre, par mise en évidence d'une zone d'équilibre à deux phases (54) (à des températures inférieures à celles d'existence de la solution solide à tout titre que nous avons exclusivement étudié dans notre première partie). Pour certaines transformations, aucun saut de paramètre n'a pu être décelé, que la maille ordonnée, soit un multiple exacte de la maille initiale (Fe_3Al) ou que la maille reste identique (CuZn) (39).

La transformation $\beta - \beta'$ des laitons, passage de la forme désordonnée β à la forme ordonnée β' des alliages voisins de la composition CuZn , reste le type des transformations du deuxième ordre pur. Une tentative sérieuse de mise en évidence de transformation du premier ordre dans ces alliages s'est soldée par un échec (11) ; une autre a fait penser à ses auteurs y être parvenus (47), mais n'a pu être acceptée par personne (30). Nous avons pensé pouvoir lever le doute à ce sujet en nous adressant à une méthode d'équilibre où l'on peut attendre le temps nécessaire. Nous avons déjà montré l'intérêt des mesures d'équilibre dans notre première partie ; nous avons ici un deuxième champ d'application.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE

1°) ETUDE DES LIMITES D'EXISTENCE DE LA PHASE UNIQUE β OU β' .

Portant en ordonnée la température de limite d'existence des phases d'un alliage binaire en fonction de la composition de ces phases limites, en abscisse, on obtient ce que l'on nomme, habituellement, un diagramme de l'alliage. Dans ce diagramme, les transformations du premier ordre et du deuxième ordre ne sont pas représentées de la même façon. En particulier, si la transformation $\beta\beta'$ des laitons est du deuxième ordre, on aura un diagramme du genre de celui de la fig. 7 a ; la séparation des laitons β des β' qui n'est que le lieu des points lambda, doit alors se représenter en pointillé ; on ne notera aucune discontinuité sur les limites d'existence de β ou β' , c'est-à-dire sur les courbes ABC et DEF de la figure 7 a. Si la transformation $\beta\beta'$ est, au contraire, du premier ordre,

les phases β et β' seront séparées par une zone à deux phases $\beta + \beta'$. Cette zone se terminera aux extrémités d'existence de β et β' par des paliers BB' et EE' coupant les courbes ABC et DEF (fig. 7 b).

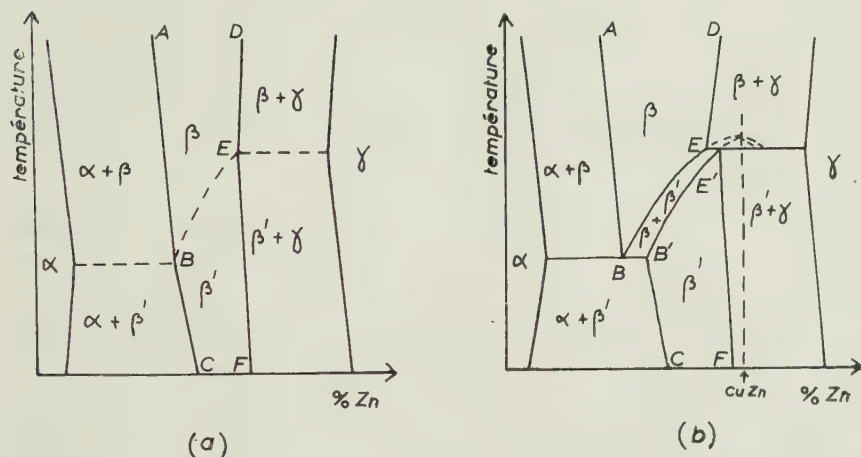


FIG. 7

Diagramme qualitatif des laitons dans le cas de transformation $\beta\beta'$.
(a) du deuxième ordre — (b) du premier ordre.

Pour déterminer l'ordre de la transformation, on peut étudier les courbes de limite d'existence des phases β et β' . Si l'on y voit un palier (ABB'C ou DEE'F), c'est que la transformation est du premier ordre ; si elle est du deuxième ordre, on n'y verra pas de paliers (ABC ou DEF). Malheureusement, les réciproques de ces deux propositions ne sont pas sûres. Nous reviendrons sur ce point.

Si la transformation est du premier ordre, le fuseau de la zone $\beta + \beta'$ a une forme que nous ne connaissons pas. Nous en avons tracé sur la figure 7 b une forme possible. Cependant, on doit remarquer que la composition CuZn ne se trouve pas dans la zone β ou β' à ces températures ; elle est dans la région $\beta + \gamma$ ou $\beta' + \gamma$. On peut penser que si la phase β ou β' était stable pour des compositions supérieures en zinc, le fuseau $\beta + \beta'$ se resserrerait jusqu'à une épaisseur nulle, les deux courbes le délimitant passant par un maximum à la composition CuZn. Le palier EE' correspondrait à un péritectique, BB' à un eutectoïde. Le fuseau s'amincissant vers les fortes teneurs en zinc, le palier EE' doit être plus petit que l'autre BB'. Il semble donc indiqué d'étudier la courbe ABC plutôt que DEF. C'est dans cet esprit que nous avons cherché à établir avec une précision extrême la courbe éventuelle ABB'C (fig. 7 b), afin de tenter de la distinguer de la forme ABC (fig. 7 a).

Le tracé de ce diagramme a été établi par divers auteurs, dont les travaux ont été réunis et discutés en 1944 (57). La partie du diagramme qui nous intéresse a été étudiée plus récemment (11) par métallographie quantitative dans le même but que nous. Ces auteurs, avec un soin considérable, ont modifié notablement le tracé antérieur, réduisant les incertitudes absolues à environ 0,2 % sur la composition en zinc. Malgré ce travail, aucune singularité ne se signalait sur les courbes A B C et D E F. Nous avons cherché à améliorer la précision du tracé de ces courbes en utilisant une méthode nouvelle.

2°) MESURE DES LIMITES D'EXISTENCE DES PHASES β ET β' PAR ÉQUILIBRE CHIMIQUE.

Pour déterminer la courbe A B C ou A B B' C, il suffit de mesurer en fonction de la température la composition de la phase β ou β' en équilibre avec la phase α .

A une température T, nous voulons déterminer la composition de l'alliage représenté sur le diagramme de la figure 8 par le point N. Un alliage dont le point figuratif est compris entre M et N, par exemple H, est formé de deux phases, l'une α dont le point figuratif est M, l'autre β dont le point figuratif est N. Cet alliage à deux phases est évidemment en équilibre avec tout autre alliage à deux phases α et β à cette même température et, à la limite, avec l'alliage à une phase β dont le point figuratif est aussi en N, mais pas avec un alliage de phase β plus riche en zinc.

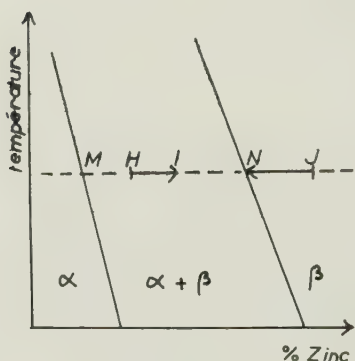


FIG. 8
Schéma explicatif du texte.

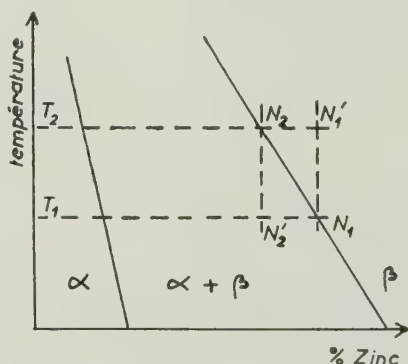


FIG. 9
Schéma explicatif du texte.

Ainsi, si nous enfermons dans un tube scellé deux alliages, l'un à deux phases, représenté par le point H, l'autre à une phase β , représenté par le point J, ces deux alliages ne sont pas en équilibre ; le plus riche en zinc J aura une pression de vapeur de zinc plus forte que l'autre H.

Du zinc distillera de J en H. L'alliage J verra sa composition se rapprocher de celle de H et réciproquement. Si l'alliage J atteint la limite N avant l'alliage H, on aura alors un alliage N en équilibre avec un alliage I ; le système ne peut plus évoluer puisque les deux alliages N et I sont en équilibre. Cet équilibre ne peut s'établir que si les laitons ont une tension de vapeur de zinc suffisante pour permettre un transfert de matière notable dans des temps raisonnables, aux températures qui nous intéressent. Les mesures de tension de vapeur des laitons (31) (70) nous ont laissé penser qu'il en serait bien ainsi, ce que l'expérience confirma. Nous préparons ainsi un alliage N dont il suffit de déterminer la composition pour obtenir un point N de la courbe cherchée.

Cette méthode, voisine de celle déjà utilisée pour déterminer une limite d'existence du protoxyde de fer (14) prête cependant le flanc à une objection. Les deux alliages représentés (fig. 8) par les points I et N sont bien en équilibre. L'alliage N ne peut pas évoluer vers les titres plus riches en zinc : l'équilibre, de ce côté, est stable. Mais de l'autre côté, vers la zone à deux phases, l'équilibre est indifférent. Si l'alliage N pénètre un peu dans la zone à deux phases, il peut y rester en équilibre. Ainsi, une très légère différence de température entre les deux alliages peut très bien faire entrer N dans la zone à deux phases ; en ramenant brutalement les températures des deux alliages à être identiques, on bloquerait l'alliage N à l'intérieur de la zone à deux phases. On peut concevoir que de légères oscillations dissymétriques dans la différence de température entre les deux alliages fassent régulièrement progresser N dans la zone à deux phases, par un phénomène un peu analogue à la progression de solides sur une table à secousse, horizontale.

Par bonheur, l'expérience nous a montré que ce phénomène ne se produisait pas. Pour que l'alliage N, légèrement entré dans la zone à deux phases y demeure, il faut en effet qu'il soit formé de deux phases α et β . Or, cette transformation en deux phases ne peut se faire que si des germes de α peuvent se former. Une légère différence de température entre les deux alliages fera bien entrer celui formé de phase β dans la zone du diagramme caractérisée à l'équilibre par la présence des deux phases α et β , mais un tel alliage initialement formé de phase β restera formé de phase β seule si la nucléation de la phase α n'a pas le temps de se produire ; il peut rester ainsi, instable, à une température donnée, en équilibre avec l'autre alliage formé de $\alpha + \beta$ qui a une température inférieure. De petites oscillations dans la différence de température entre les deux alliages feront donc simplement osciller la composition de l'alliage, formé de β , autour de sa position d'équilibre : on observera un équilibre stable, si la nucléation des germes α ne se produit pas. Nous verrons que l'expérience a tranché en ce sens, donnant à la méthode toute sa validité.

MODE OPÉRATOIRE.

Nous enfermons deux alliages, l'un formé de β , l'autre de $\alpha + \beta$ et ne touchant pas le premier dans un tube vidé scellé. Portant le tout à une certaine température, on attend que les poids des alliages se stabilisent. Connaissant la quantité de cuivre de l'alliage formé de phase β seule, il suffit de déterminer son poids actuel pour avoir par différence sa teneur en zinc, d'où son titre. Portant ce titre en fonction de la température d'expérience, on aura toute la courbe ABC ou ABB'C.

Pour déterminer le poids de l'alliage β après équilibre, on peut tremper le tube scellé, l'ouvrir et peser les alliages. Pour éviter la trempe, on peut disposer dans le tube scellé une petite balance et suivre ainsi l'évolution des poids des alliages. Nous avons utilisé les deux méthodes, ce qui a permis de montrer que la trempe introduit des erreurs considérables. Opérer avec une balance dans un tube scellé présente, en outre l'avantage de voir l'équilibre s'atteindre et d'être sûr de l'avoir atteint. De plus, une fois un équilibre atteint à une certaine température, il suffit de faire varier la température de l'ensemble pour déterminer un nouvel équilibre et pour tracer ainsi de proche en proche toute la courbe cherchée AC.

Pour cette opération, deux cas sont à considérer. En effet, la courbe AC réelle présente une pente négative : si l'on monte en température de T_1 à T_2 (fig. 9), l'alliage initialement représenté en N_1 vient en N'_1 pour atteindre l'équilibre représenté par N_2 . En revanche, si l'on descend en température de T_2 à T_1 , l'alliage passe de N_2 en N'_2 ; si des cristaux de phase α se forment en son sein, il restera en N'_2 en équilibre avec l'alliage $\alpha + \beta$; si, par contre, les cristaux de α ne précipitent pas, alors l'alliage évoluera jusqu'en N_1 . L'expérience nous a montré que, même lors de sauts de température de 30° , il ne se formait pas de phase α au sein de la phase β . On peut ainsi décrire la courbe AC dans un sens comme dans l'autre, ce qui est très avantageux pour tester la reproductibilité des phénomènes.

CHAPITRE II

RÉALISATION

1°) PRÉPARATION DES ALLIAGES.

Tous nos alliages sont préparés à partir des éléments cuivre et zinc, par distillation d'une quantité connue de zinc sur du cuivre en feuille, pesé ; le tout est recuit à température constante.

Dans nos expériences utilisant la trempe de tubes scellés, le cuivre utilisé était un cuivre électrolytique du commerce laminé en feuilles de vingt microns d'épaisseur. Le zinc pur du commerce était redistillé deux fois sous vide en tube de pyrex.

Dans nos expériences avec une balance en tube scellé, nous utilisons du cuivre laminé en feuilles de vingt microns d'épaisseur, et du zinc en bâton, tous deux spectroscopiquement purs, dont les bulletins d'analyse (JOHNSON-MATTEY, Londres) révèlent environ 0,002 % d'impuretés métalliques pour le cuivre comme pour le zinc.

Pour préparer les alliages, au titre voulu, le cuivre est découpé et mis dans la forme que nous désirons donner à l'alliage, et pesé. Le cuivre est mis en tube de pyrex dans un four à 500° C, en présence d'oxygène pour le débarrasser d'éventuelles matières organiques, puis réduit à l'hydrogène et enfin dégazé sous un vide d'environ 10^{-5} mm de mercure. Précisons que toutes les mises sous vide, tant du cuivre que du zinc et que des alliages, ont été effectuées en maintenant un piège à air liquide entre les métaux et le dernier rodage de l'appareil à vide afin d'empêcher toute vapeur de graisse de venir sur les métaux. Le cuivre, ainsi nettoyé, est scellé dans son tube et reste prêt à l'utilisation ; on en connaît le poids approximatif.

Le zinc distillé en tube de pyrex vers 400° C se dépose dans les parties froides du tube en un cylindre métallique contenant de gros cristaux. Il est aisé de le découper en morceaux à l'aide de ciseaux propres ; on ajuste le poids du morceau de telle façon que, joint au cuivre précédent, on obtienne le titre de l'alliage désiré.

Le cuivre est alors sorti de son tube, pesé sur balance Mettler B 6 ou M 5 au cinquantième ou au cinq centième de milligramme, suivant les cas, et enfin placé dans un tube avec le morceau de zinc. Le tout est dégazé environ trois heures comme précédemment, mais à 300° C, température à laquelle le zinc ne distille que très peu ; il passe déjà un peu de zinc sur le cuivre, mais il n'en sort pratiquement pas hors du tube. Le tube est séparé de l'appareil à vide par scellement et le tube scellé est porté à 500° C. Le zinc distille en laissant un petit résidu, vraisemblablement d'oxyde, de l'ordre de 0,1 à 0,3 mg pour 0,5 g de zinc. On scelle cette partie du tube, isolant ainsi l'alliage seul. Ce tube scellé est recuit à 500° C à l'intérieur d'un tube en fer ou en cuivre rouge, placé dans un four à température régulée, au moins un jour, afin d'homogénéiser l'alliage qui, une fois refroidi, est prêt à l'utilisation. On connaît son poids exact de cuivre, une pesée à un moment quelconque ultérieur fournira son titre. Nous avons ainsi préparé cent soixante alliages.

2°) EXPÉRIENCES AVEC PESÉE DES ALLIAGES FROIDS.

Nous avons donné aux alliages une forme destinée à augmenter au maximum la surface de la feuille tout en limitant les points de contact avec le tube qui la contient. Nous découpons une feuille de cuivre d'environ $10 \times 2,5$ cm. Cette feuille est pliée en accordéon, puis enroulée de façon à obtenir un cylindre de 2,5 cm de haut dont la base, en forme étoilée, s'inscrit dans un cercle de 12 mm environ. Cette feuille soumise au traitement décrit précédemment est transformée en laiton de titre connu, d'environ un gramme.

Deux de ces alliages, séparés par une lame de pyrex, sont placés à la même hauteur dans un tube de pyrex de 30 mm de diamètre auquel est soudé, d'un côté, un tube de raccordement au système de pompage ; on ferme alors l'autre côté de ce tube sous azote. Ce tube est vidé, dégazé à 300°C , scellé, puis placé dans un tube de fer épais, muni d'un bouchon, à l'intérieur d'un four Chevenard. Un orifice dans le tube de fer laisse pénétrer une soudure d'un couple Pt - Pt rhodié, dont les extrémités, soudées à du cuivre, sont maintenues dans un bain thermostaté à 30°C . Les f. é. m. du couple sont lues sur un potentiomètre sensible au microvolt, donnant ainsi $0,1^{\circ}\text{C}$. L'étalonnage du couple a été vérifié au point d'ébullition du soufre. L'ensemble est placé dans une pièce thermostatée à $20 \pm 1^{\circ}$. La constance de la température des alliages est ainsi assurée à $\pm 0,3^{\circ}$ près sur des périodes allant jusqu'à huit jours. Après le temps désiré, le tube scellé est trempé à l'air, puis ouvert ; les alliages sont alors pesés sur une balance Mettler B 6, ce qui permet de connaître leurs titres avec une erreur absolue inférieure à 0,01 % Zn. Les résultats (6) sont présentés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

0°C	490,7	482,3	471,5	466,8
% poids Zn	44,910	45,032	45,164	45,241
0°C	461,6	459,8	459,4	457,5
% poids Zn	45,302	45,293	45,314	45,339
0°C	456,6	455,5	454,7	454,4
% poids Zn	45,323	45,374	45,361	45,380
0°C	453,8	452,7	452,4	452,1
% poids Zn	45,401	45,440	45,467	45,465
0°C	450,6	449,9	448,2	446,6
% poids Zn	45,513	45,501	45,559	45,572
0°C	444,6	442,5	438,6	435,4
% poids Zn	45,604	45,639	45,738	45,802

Les écarts à une courbe moyenne sont de l'ordre de 0,02 % en zinc. La précision obtenue, qui est d'environ dix fois plus grande que celle des meilleurs résultats antérieurs, confirme, en les précisant, les mesures de BECK et SMITH (11) qui modifiaient notablement les valeurs précédemment admises (57). L'erreur commise demeure toutefois supérieure aux erreurs de pesée. Une anomalie semble se dessiner dans la courbe vers 435° C, mais n'est pas assez nette pour pouvoir affirmer ou nier l'existence d'un palier ; le but que nous poursuivions n'est donc pas atteint. La méthode utilisée étant sujette à l'objection développée précédemment, à savoir que des oscillations de température dissymétriques peuvent faire pénétrer l'alliage β dans la zone à deux phases, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences, en plaçant les alliages dans un milieu de température plus constante et plus homogène.

Le tube en expérience a été placé dans un four à soufre, homothétique de ceux destinés à vérifier les couples au point d'ébullition du soufre (59). Le tube contenant le soufre est simplement fermé en haut et relié à un dispositif manorégulateur. En ajustant la pression constante entre 800 et 1 000 mm de mercure, par exemple, on règle la température entre 448 et 464° C, domaine suffisant pour nos besoins. La lecture de la pression à 0,25 mm près donne la température à 0,02° C près. Les oscillations de température sont certainement vingt fois moins fortes qu'auparavant ; cependant, les résultats furent moins reproductibles que par la méthode précédente. On peut penser que la principale source d'erreurs vient de la trempe. Celle-ci est en effet un peu moins rapide, dans le cas actuel, car il faut décompresser le four à soufre pour sortir le tube scellé. Nous avons alors cherché à éliminer les erreurs de trempe en pesant l'un des alliages à l'aide d'une balance disposée dans un tube scellé.

3°) EXPÉRIENCES AVEC THERMOBALANCE ENREGISTREUSE, EN TUBE SCELLÉ.

a) *Impératifs.*

Le tube, contenant balance et alliages, doit être entièrement dans le four, car s'il présentait une partie froide, du zinc viendrait s'y déposer. Les questions d'encombrement vont guider la fabrication d'une telle balance.

Nous cherchons à obtenir la courbe de séparation de la zone à alliage β de celle à alliage $\alpha + \beta$, sur une quinzaine de degrés de part et d'autre de la transformation $\beta \beta'$; nous savons, d'après ce qui précède, que nos titres vont varier de 45,3 à 45,8 % en poids de zinc, c'est-à-dire que l'alliage verra son poids varier d'environ 1 %. Le poids d'alliage en

feuille doit être choisi le plus grand possible ; il est limité par une épaisseur telle que la diffusion s'y produise en un temps raisonnable et par un encombrement compatible avec l'exiguïté du tube scellé. Une feuille de 40 microns d'épaisseur enroulée en un cylindre de diamètre 16 mm et de longueur 30 mm nous a semblé être de dimension maximale ; elle pèse 0,5 gramme. Nous devons donc évaluer des variations de poids d'environ 5 mg sur un alliage de 500 mg, avec une imprécision la plus faible possible, en tous cas inférieure à 0,2 mg, limite correspondant à notre imprécision antérieure. .

Une balance à spirale de silice est à écarter en raison de son encombrement. On peut concevoir une balance à fils de torsion de silice, ou même une balance à fléau. Après quelques essais, nous avons adopté cette dernière solution. Plaçant un miroir sur le fléau, on peut faire décrire à un spot une échelle correspondant aux cinq milligrammes totaux de variation de poids à étudier, ce qui permet de faire toute l'étude sans avoir de poids à ajouter ou à enlever du plateau de la balance. On peut ainsi concevoir une balance sommaire très légère. Ce type de balances, comparé à d'autres, présente des avantages certains (34).

Comme le montre la théorie élémentaire de la balance à fléau, celle-ci est d'autant plus sensible, à géométrie identique, que le poids de ses parties mobiles est plus faible. D'autre part, si des défauts dans la géométrie des couteaux entraînent des irrégularités dans la marche du fléau, il faut voir que celles-ci, liées purement à la géométrie de l'ensemble, seront indépendantes du poids des parties mobiles. Ainsi, une balance de plus en plus légère devient de plus en plus sensible au poids à peser, en conservant la même sensibilité aux irrégularités de construction. Avec des irrégularités de construction des couteaux cent fois plus fortes, on atteindra avec une balance légère des performances égales à celles d'une balance cent fois plus lourde. C'est grâce à cette remarque que les balances que nous avons construites ont pu avoir d'excellentes qualités, en limitant leur charge à 0,5 gramme.

b) Description - construction de la balance.

Nous ne décrivons qu'un modèle à miroir qui, accouplé à un suiveur de spot, hors du four, permet l'enregistrement.

Les parties mobiles pèsent 4,5 grammes, dont 0,5 d'alliage. Avec un bras optique de deux mètres et une sensibilité de 0,02 mg par millimètre, les irrégularités de marche ne dépassent pas 0,02 mg correspondant à une variation absolue de 0,002 % sur le titre en zinc de l'alliage.

Toute la balance proprement dite est en silice fondue, hormis la couche réfléchissante en nickel du miroir. Le miroir M (fig. 10), dont la

surface réfléchissante ne doit pas être en contact avec l'atmosphère du tube est formé d'un tube de silice de 15 mm de diamètre et de 10 mm de long où d'un côté est soudé un tube de 7 mm de diamètre ; de l'autre est soudé un disque de silice découpé dans une lame optiquement plane pour microscopie, d'épaisseur 1 mm. Pour éviter la déformation de ce plan à la soudure, l'extrémité du tube de 15 mm où sera soudé ce plan pour microscopie, d'épaisseur 1 mm. Pour éviter la déformation optiquement plane. Ainsi, en appliquant le disque sur cette surface, un léger chauffage suffit à assurer une soudure étanche.

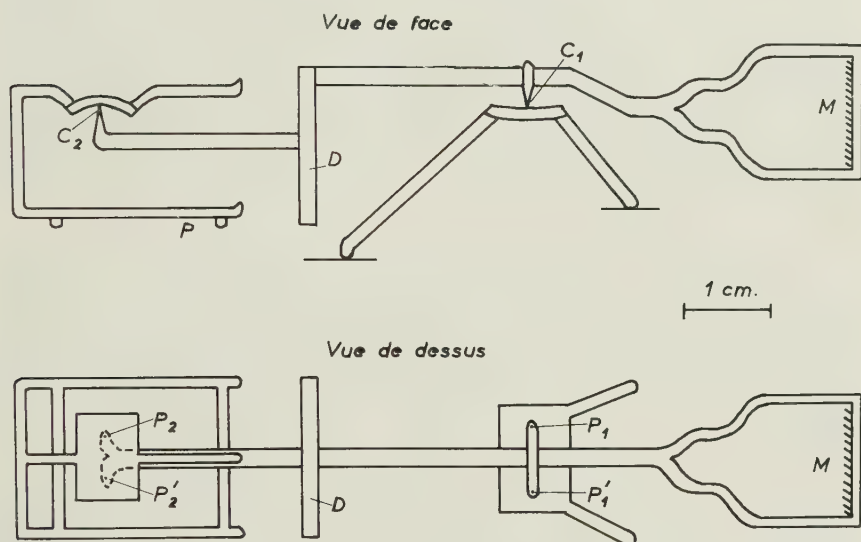


FIG. 10

Balance en silice destinée à être placée en tube scellé.

Un dépôt métallique à l'intérieur de cette cuve donnera un miroir. Un dépôt d'argent, par voie chimique, ne convient pas, car il recristallise rapidement à 500°C , l'argent se concentrant en quelques rares cristaux parsemés sur la surface. Un dépôt de nickel, par évaporation d'un filament sous vide, nous a donné un miroir de facteur de réflexion, 0,75 environ, très suffisant pour nous et résistant à 500°C . Le tube de 7 mm est alors soudé sous vide le plus près possible de sa soudure avec le tube de 15 mm. On obtient le miroir qui sera soudé à l'extrémité du fléau (fig. 10). La couche réfléchissante est alors à l'abri des vapeurs de zinc. Le miroir obtenu de cette façon a été légèrement sphérique concave ; la distance focale résultante d'environ dix mètres ne gêne en rien la formation d'un spot ; simplement la mise au point n'est pas exactement la même avec ce miroir qu'avec un miroir réellement plan.

Le fléau est formé d'une tige en silice de deux millimètres de diamètre terminée à une extrémité par le miroir M. Sont soudés sur le fléau deux couteaux, l'un C_1 formé de deux pointes $P_1 P'_1$ dirigées vers le bas, l'autre C_2 formé de deux pointes $P_2 P'_2$ tournées vers le haut. Un disque en silice D a été intercalé sur le fléau pour diminuer le rayonnement de l'alliage, placé au niveau de C_2 vers l'extérieur du four, du côté M (fig. 10).

Les quatre pointes sont obtenues en étirant de la tige de silice, en la cassant et refondant l'extrême pointe sur une petite flamme. Ces quatre pointes se terminent sensiblement par des sphères de rayons aussi voisins que possible, de l'ordre de cinq centièmes de millimètre. Par déformations, au chalumeau, de la partie du fléau entre les deux couteaux, on amène les quatre pointes à être dans le même plan et à former un trapèze isocèle. Ce travail est suivi au cathétomètre, au centième de millimètre près. La distance des couteaux est de 50 mm, celles des pointes $P_1 P'_1$ de 8 mm, celle de pointes $P_2 P'_2$ de 5 mm environ.

La formation de taches blanches sur la silice a été évitée en ne touchant la balance qu'avec des pinces ou, avant chauffage au chalumeau, en lavant à l'acétone les parties touchées avec les doigts. Des essais préliminaires nous avaient montrés que, sans ces précautions, la silice devenait inmanquablement blanche, phénomène bien connu des souffleurs de silice.

Une fois ce réglage des pointes effectué, il est facile de régler la sensibilité de la balance à sa valeur désirée, ainsi que l'équilibrage pour un poids donné l'alliage, en travaillant au chalumeau la partie du fléau entre le couteau C_1 et le miroir en se gardant bien de retoucher la partie entre les couteaux.

En fixant le miroir, on cherche de plus à ce que la normale au plan du miroir soit parallèle et la plus proche possible de la médiane du trapèze formé par les quatre pointes du fléau. Ce réglage ne sert qu'à minimiser la distorsion sur l'échelle optique due à la variation de sensibilité de la balance quand l'angle du plan des couteaux avec le plan horizontal croît. Dans ces conditions, le calcul montre que, pour le champ que nous avons utilisé, l'échelle reste linéaire en fonction du poids avec une erreur maximum au bord de l'ordre de 0,2 %.

Le plateau P, en tige de silice de 1 mm, a une forme telle que l'on puisse y poser la feuille d'alliage enroulée en un cylindre à base circulaire de 16 mm de diamètre et 30 mm de long. A ces tiges est soudée une pièce destinée à faire reposer le plateau sur les pointes $P_2 P'_2$. Cette

pièce est formée à partir d'un petit rectangle de 10×7 mm découpé dans de la plaque de silice optiquement plane de 1 mm d'épaisseur.

Cette plaque est légèrement courbée au chalumeau pour empêcher que le plateau ne glisse sur les pointes et ne tombe. On lui donne, à l'endroit où reposera l'une des pointes, une forme cylindrique, et à l'endroit où reposera l'autre, une forme sphérique. La définition de la place du plateau est assurée ainsi par ce système dérivé du système point-trait de la mécanique, en remplaçant le trait par une surface cylindrique et le point par une calotte sphérique. Pour que l'équilibre du plateau soit stable, il suffit que les centres de courbure de la calotte sphérique et de la section droite du cylindre se trouvent au-dessus du centre de gravité du plateau chargé. Le centre de gravité du plateau étant à environ 8 mm des pointes pour des raisons d'encombrement, on a donné aux rayons de courbures précédents un ordre de grandeur de 5 mm qui assure assez de stabilité au plateau sans trop augmenter son frottement sur les pointes.

Le couteau central, formé des deux pointes $P_1 P'_1$ repose également sur une plaque de silice optiquement plane de 1 mm d'épaisseur, déformée comme la précédente pour lui donner une forme cylindrique sous une pointe et sphérique sous l'autre. Les rayons de courbure de ces surfaces sont beaucoup plus grands que précédemment, l'équilibre étant stable automatiquement. Cette forme des surfaces permet de petits écarts à l'horizontale du support. La plaque précédente est soudée à trois pattes en silice qui permettront de faire reposer l'ensemble en silice dans le tube de pyrex.

On mesure approximativement la sensibilité en chargeant la balance de poids connus. Malheureusement, il est impossible d'obtenir ainsi la sensibilité avec précision, car le dépôt des poids introduit des secousses intolérables. On aura celle-ci en notant au début et à la fin des expériences les positions du spot et les poids de l'alliage correspondants.

On prend garde à ce que la position d'équilibre de la balance chargée dans l'air n'est pas du tout celle de la balance chargée de la même façon, dans le vide, à cause de la poussée d'Archimède résultante sur les deux bras inégaux du fléau. Faute de cette précaution, la zone à mesurer sortirait du champ de l'échelle optique. Un essai sous vide est nécessaire avant de considérer la balance comme terminée. Dans notre cas, une pression de une atmosphère dans les conditions normales représente 73 mm de déviation du spot, soit 1,5 mg.

Cet essai sous vide est intéressant à un autre titre. Il permet d'étudier la fidélité de la balance et ses irrégularités de marche. En effet, la variation de pression lente et mesurée dans l'enceinte de la balance permet de faire varier doucement sa position. C'est ainsi que nous n'avons

décélé que des défauts de l'ordre du millimètre sur la position du spot correspondant à des écarts en poids de 0,02 mg environ.

Le tube, destiné à contenir la balance et qui sera scellé, est en pyrex de 32 mm de diamètre intérieur et de 110 mm de longueur. D'un côté, il est fermé par une face sensiblement plane, traversée par un tube de 5 mm fixé par une soudure interne et destiné à laisser passer les fils du couple. De l'autre, il s'élargit un peu et vient se terminer par une face optiquement plane, toujours en pyrex (*), soudée par une technique voisine de celle utilisée pour souder le miroir M. De l'autre côté de la face optiquement plane est soudé un tube de 250 mm de long, large de 45 à 60 mm, terminé lui-même par une seconde plaque optiquement plane, en verre ordinaire, cette fois-ci collée à la cire Golaz. Ce tube, vidé d'air par un ajutage latéral, évite aux rayons lumineux les réfractions fluctuantes dans l'air plus ou moins chaud. Dès la soudure des deux tubes sur plaque de pyrex, on introduit la pièce encore chaude dans un four à recuire préchauffé à 500° C, le tube contenant la balance porte un ajutage latéral pour le vider d'air.

Pour l'introduction de la balance, ce tube est coupé proprement assez loin du fond où se trouvent les alliages. L'alliage, formé des phases $\alpha + \beta$, est disposé dans le tube d'expérience en forme de cylindre contre la paroi du tube sur une longueur de 42 mm. Il est maintenu dans cette position par une pièce en tige de pyrex formée de deux anneaux reliés entre eux. Une fois ce système en place, on introduit la balance chargée de son alliage. Les trois pattes de son support reposent sur trois marques du tube. Les deux morceaux du tube contenant maintenant balance et alliages sont rapprochés, puis rapidement scellés sous azote. Ce tube est vidé d'air plusieurs heures à froid, puis trois heures à 300° C, protégé du mercure et des graisses de l'installation de pompage par un piège à air liquide. L'ajutage latéral est scellé sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Le tube est placé dans un tube en cuivre rouge, épais de 10 mm et profond de 90 mm, fermé à une extrémité, sauf en un endroit où sort le tube protégeant le couple. Le tout est placé dans un four Chevenard, régulé par la différence de longueur de deux éléments inégalement dilatables : silice et alliage pyros.

Pour la mise en place dans le four, l'horizontalité des couteaux de la balance est assurée grâce à un fil à plomb placé contre le tube dans sa

(*) Nous remercions M. GANEVAL, opticien à Nancy, de nous avoir gracieusement fait polir optiquement des plaques brutes de verre Pyrex, à une époque où le Pyrex poli ne se trouvait pas sur le marché français.

partie extérieure au four et réglé en accord avec les couteaux juste avant l'introduction de l'ensemble dans le four, quand tout était encore visible. Faute de cette précaution, le spot ne se déplacerait pas horizontalement sur le suiveur, lorsque la balance est plus ou moins chargée.

Le suiveur de spot, le système optique redresseur à prisme et le four sont placés sur un banc d'optique ; ils y sont disposés géométriquement de telle façon que le faisceau lumineux se déplace dans un plan vertical entre la balance et le système redresseur, puis horizontal entre le système redresseur et le suiveur de spot. L'azimut de la normale au miroir est alors ajusté simplement en tournant le tube contenant la balance autour d'un axe vertical jusqu'à ce que le spot vienne se former sur le suiveur. Le tout est alors solidement fixé au banc d'optique.

c) Dispositif optique - Lecture des poids.

Le dispositif pour former le spot sur le suiveur de spot horizontal comprend une lentille simple de deux mètres de distance focale en autocollimation avec le miroir, et un dispositif pour transformer le mouvement vertical du spot issu du miroir mobile en un mouvement horizontal nécessaire au suiveur.

Pour obtenir ce redressement, en principe deux réflexions planes suffisent ; le faisceau lumineux issu du système à réflexion étant perpendiculaire au faisceau incident. Avec trois réflexions, on peut rendre le faisceau émergeant parallèle au faisceau incident. Afin de disposer tout notre appareillage sur un banc d'optique linéaire, nous avons construit un dispositif à trois prismes droits de 50 mm de côté, qui, placé à environ 30 cm du miroir mobile, nous laisse un champ de pleine lumière suffisant pour couvrir les 21 cm de l'échelle du suiveur de spot.

Pour doubler l'étendue de l'échelle, on peut déplacer la source de lumière sur une horizontale depuis une extrémité jusqu'à l'autre du suiveur de spot. La balance étant en équilibre, un déplacement de la lampe donne immédiatement, par variation de la position du spot, le décalage à faire subir aux lectures ultérieures de position du spot, afin de revenir dans une échelle uniforme. Nous disposons ainsi d'une échelle de 40 cm, alors que la finesse du tracé électrique du suiveur de spot est de quelques dixièmes de millimètre. Nous ne sommes pas limités par les lectures de position du spot, mais simplement par les qualités de la balance.

Avec la sensibilité donnée à la balance et le bras optique utilisé, nous obtenons un déplacement du spot de 1 mm pour 0,02 mg environ, correspondant à une variation du titre de l'alliage de 0,002 % en poids de zinc. L'étendue des 40 cm d'échelle permet d'étudier des alliages de titres compris entre 45,05 et 45,95 % de zinc, à environ 0,002 % près,

en valeur absolue. L'échelle n'est théoriquement pas linéaire en composition. Néanmoins, le calcul montre qu'elle l'est pratiquement en poids. L'erreur commise, en admettant qu'elle l'est en composition, n'atteint au maximum que 0,002 % de zinc. Nous avons cependant effectué la correction minime correspondante, n'influant que sur notre dernier chiffre significatif.

d) *Mesure des températures.*

Les températures sont mesurées à l'aide d'un couple en platine et platine rhodié, dont une soudure chaude est dans le tube laboratoire et les autres froides, reliant les fils à des fils de cuivre, sont dans un bain d'huile thermostaté à $0,01^{\circ}\text{C}$ près, aux environs de 30°C . Les f. é. m. sont lues au microvolt près ($0,1^{\circ}\text{C}$) avec un potentiomètre P 12 A. O. I. P.

L'étalonnage du couple, à l'ébullition du soufre, n'a donné aucune différence, au microvolt près, avec l'indication de la courbe standard de ce couple pour la température envisagée $443,9^{\circ}$. Toutes nos mesures se trouvant entre 435° et 490°C , il n'y a pas lieu de faire un autre étalonnage.

Pour les expériences qui durent plusieurs jours, on note la température environ cinq fois par jour ; nous donnons la moyenne de ces lectures. Les écarts à la moyenne n'atteignent que $0,1$ à $0,2^{\circ}\text{C}$. La remarquable constance de température du four vient du fait que la pièce est thermostatée à 1° près.

e) *Conduite des expériences.*

Avant la préparation des deux alliages mis en expérience, nous avons soigneusement pesé le cuivre destiné à les préparer. Nous avons pesé ces alliages juste avant et juste après les expériences. De la lecture de position du spot en début et en fin d'expériences, jointe aux poids précédents, nous avons pu faire l'étalonnage de notre échelle de lecture. Nous avons fait en sorte que l'alliage suspendu à la balance ait, en début et fin des expériences, des titres correspondant aux extrémités de l'échelle. Lors de la première montée en température, nous avons constaté que la position du spot ne varie pas avant que la température n'atteigne 400° . Le passage de la température ambiante aux températures de travail (430 à 490°C) ne modifie pas l'indication du spot, donc ne doit pas modifier l'échelle de lecture des titres. Notre étalonnage, effectué par des mesures lorsque la balance est à 20°C , se conserve aux températures de travail.

Les mesures s'effectuent en faisant varier la température du four. Afin d'étudier la cinétique du phénomène et pour tenir compte de la mise

en équilibre thermique du four, nous avons noté, pour chaque expérience, la montée en température du four en fonction du temps. L'équilibre du four est atteint en deux à quatre heures, suivant l'amplitude du saut en température.

L'équilibre de l'alliage est atteint en un temps variant de six heures à trois jours, suivant la température et divers facteurs que nous discuterons plus loin. Nous avons toujours attendu au moins un jour (et même une fois douze jours) après la disparition de toute variation de la position du spot. Nous avons effectué une série de mesures par températures croissantes, une autre par températures décroissantes et d'autres au hasard. Au total, nous avons mesuré trente-deux équilibres et les vitesses d'atteinte correspondantes.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS DES MESURES D'ÉQUILIBRE

1°) RÉSULTATS.

Nous donnons dans le tableau IX les titres de l'alliage suspendu, c'est-à-dire les titres de l'alliage β ou β' en équilibre avec des alliages α (% en poids de zinc) en fonction de la température (en ° C). Nous donnons ces couples de valeurs dans l'ordre où ils ont été obtenus.

Les deux points extrêmes (20° C) correspondent aux valeurs ayant servi à l'étalonnage de l'échelle des titres et ne sont pas des valeurs d'équilibre.

Après un premier équilibre, viennent dix couples de valeurs obtenus par titres décroissants (fig. 11 a), sept couples correspondant à des retours en arrière (le dernier à 492° C, sorti de l'échelle), puis dix couples par titres croissants (fig. 11 b) et enfin cinq couples revenant à nouveau en arrière. L'ensemble des trente-deux couples est représenté sur la figure 11 c.

2°) INTERPRÉTATION.

Il est tout d'abord très remarquable que nous ayons pu avoir des équilibres par titres croissants. Ceci justifie la validité de notre méthode générale de détermination de diagrammes par équilibre, comme nous l'avons exposé au chapitre I, 2°, deuxième partie.

TABLEAU IX

θ° C	20	441,2	445,5	448,8
% poids	45,703	45,806	45,749	45,688
θ° C	451,3	452,5	453,6	454,8
% poids	45,636	45,604	45,582	45,549
θ° C	457,8	460,7	465,0	469,7
% poids	45,490	45,455	45,405	45,354
θ° C	456,8	453,3	456,7	455,0
% poids	45,485	45,577	45,507	45,538
θ° C	455,7	467,0	492	487,7
% poids	45,526	45,392	—	45,080
θ° C	477,5	466,7	460,8	456,7
% poids	45,226	45,371	45,445	45,485
θ° C	455,9	453,1	450,2	445,6
% poids	45,499	45,572	45,661	45,765
θ° C	441,5	458,6	453,8	475,1
% poids	45,842	45,495	45,578	45,288
θ° C	458,4	488,1	20	
% poids	45,478	45,093	45,253	

Nous remarquons que les points issus d'une série croissante ou décroissante (fig. 11 a et b) sont très cohérents, ce qui montre que les défauts aléatoires de la balance sont très faibles ($\pm 0,02$ mg, soit 0,002 % de zinc en poids). Cependant, les deux courbes ne sont pas superposables ; l'examen de l'ensemble des points sur la figure 11 c montre une dispersion nettement plus grande.

A première vue, deux explications semblent pouvoir être retenues. La première serait que la balance présente ce que l'on pourrait appeler « un jeu », par analogie avec le jeu d'une vis micrométrique ; si l'on modifie le poids toujours dans le même sens, on obtient une réponse cohérente, mais différente de celle obtenue dans l'autre sens. Cette hypothèse est à écarter d'après nos essais de la balance sous pressions variables (chap. II, 3 b) qui permettent des retours en arrière et, d'après l'examen attentif des valeurs obtenues par un petit retour en arrière après une variation dans un sens : la succession des points à 456,7°, 455,0°, 455,7° reste cohérente pour une faible amplitude des titres, alors qu'elle ne le serait pas si la balance présentait « un jeu ».

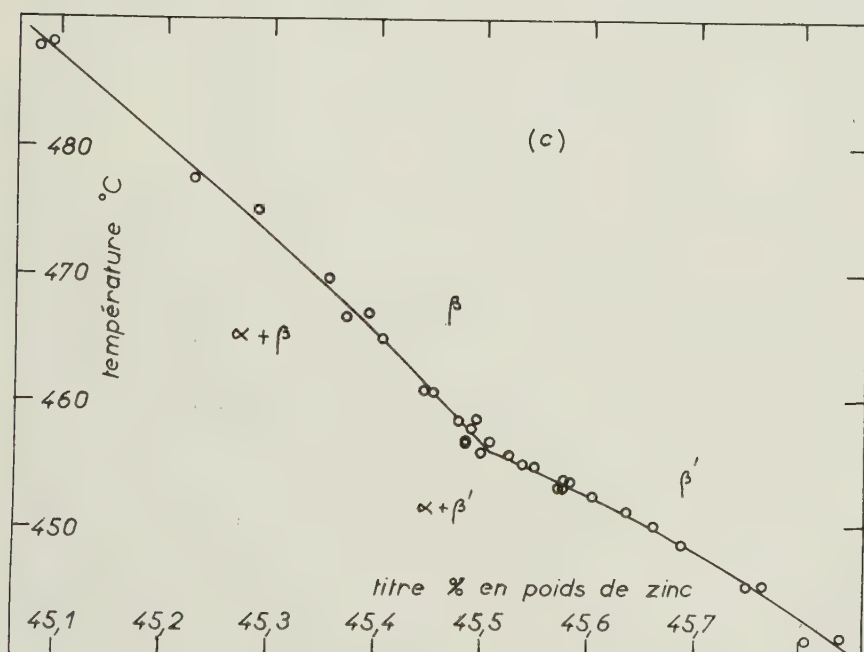
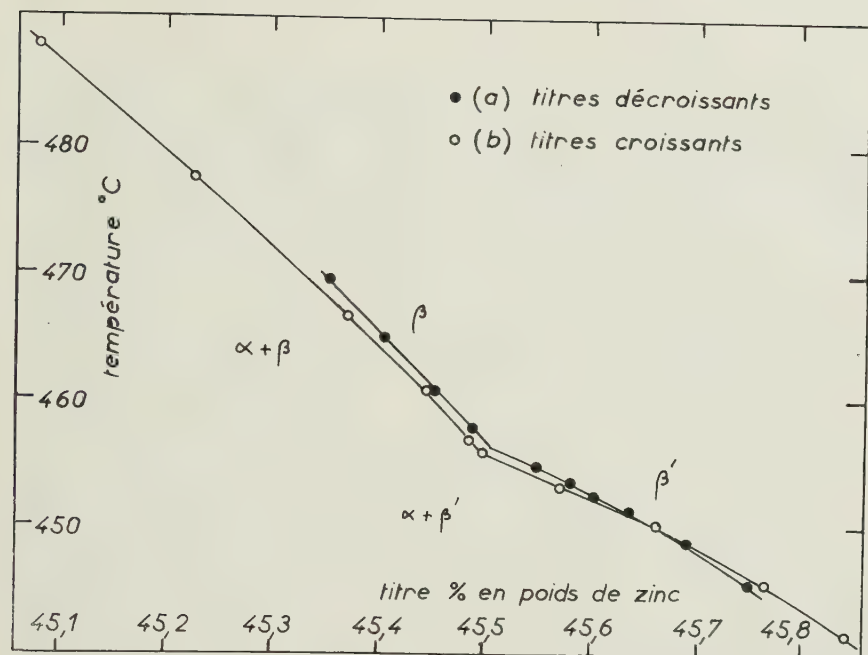


FIG. 11

Détail du diagramme des laitons. Limite de séparation des zones à β ou β' de celles à $\alpha + \beta$ ou $\alpha + \beta'$ obtenue :

- (a) par suite de titres décroissants ;
- (b) par suite de titres croissants ;
- (c) par l'ensemble des déterminations.

Une deuxième hypothèse, qui nous semble devoir être retenue, est que l'alliage se souvient de son passé. On ne peut penser qu'en attendant plus longtemps, on se rapprocherait d'un équilibre vrai, car sur une expérience (453,3°, 45,577 % zinc), poursuivie douze jours, le spot n'a pas bougé entre le deuxième et le douzième jour. L'alliage se fige dans un état voisin de l'équilibre, à partir duquel il n'évolue plus. Ceci peut provenir de défauts dans la structure de l'alliage ; en particulier, la porosité des laitons et leur sursaturation en lacunes (8) peuvent y jouer un rôle. La cinétique, que nous discuterons dans le prochain chapitre, nous montrera un manque de reproductibilité beaucoup plus grand, ce qui est normal s'il s'agit de défauts de structure. Nous pouvons cependant dire que, malgré une légère hystérèse, la courbe d'équilibre est bien définie.

En comparant les valeurs obtenues par cette méthode, sur des alliages préparés avec des métaux spectroscopiquement purs avec nos valeurs obtenues antérieurement par trempe d'alliage préparés avec des métaux de moins grande pureté (6), nous constatons une translation des courbes d'environ 0,15 % en zinc. Cette différence peut très bien provenir des impuretés des métaux ayant servi à l'une de ces expérimentations. Il est difficile de comparer avec les auteurs antérieurs (11), car leur précision est telle que nos deux déterminations se trouvent dans leur marge d'erreur. Retenant la courbe déterminée à l'aide des métaux spectroscopiquement purs, nous trouvons la transformation $\beta\beta'$ en équilibre avec la phase α à $456 \pm 1^\circ \text{C}$ pour $45,41 \pm 0,01$ % en poids de zinc.

La courbe montre une courbure croissante quand on se rapproche du point de transformation sans toutefois arriver jusqu'à annulation de la pente ; elle ne présente pas de palier. Grâce à une précision très supérieure à celle des déterminations antérieures, la précision de nos mesures est limitée seulement par la non-reproductibilité des équilibres ; n'ayant pu mettre de palier en évidence, dans ces conditions, il ne nous semble pas probable que l'on puisse jamais y arriver : s'il existe un palier, il est si petit qu'il sera toujours masqué par les défauts de structure des laitons.

Si, à la transformation progressive bien connue des laitons β , se superpose une discrète transformation du premier ordre, la chaleur latente correspondante est liée à la longueur du palier que nous avons cherché. Comme la longueur d'un éventuel palier se perd dans les défauts de structure, il est certain que, de la même façon, la chaleur latente correspondant à une éventuelle transformation du premier ordre se perdra également dans les chaleurs d'organisation des défauts des laitons. Ceci revient à dire que la transformation $\beta\beta'$ des laitons reste et restera une transformation progressive, sans transition du premier ordre.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS DES MESURES CINÉTIQUES

a) *Dépouillement des mesures.*

L'évolution en fonction du temps du poids de l'alliage suspendu à la balance est enregistrée à l'aide d'un suiveur de spot. Cette évolution comporte une information sur ces alliages, que nous allons tenter de dégager.

Enfermons, dans un tube scellé, deux alliages, l'un formé de phase β seule, l'autre formé des deux phases α et β . Nous savons que, dans ce tube scellé porté aux environs de 450°C , s'établit un équilibre tel que la phase β prenne le titre minimum et la phase α le titre maximum, stables à la température de l'expérience. Si nous élevons la température, un nouvel équilibre s'établit ; précisons sous l'influence de quelles forces.

Par élévation de température (voir diagramme, figure 9), les phases β pénètrent dans une zone d'instabilité où elles sont trop riches en zinc et doivent, en conséquence, en perdre, tout en restant phase β . La phase α est instable et a trop de zinc aussi mais, si elle doit en perdre en restant α , elle doit aussi donner naissance à de la phase β ; ainsi au total, les phases α et β perdent du zinc et ce zinc libéré va réagir sur de la phase α pour la transformer partiellement en β . La réaction du zinc sur la phase α pour donner β ne peut se faire qu'en présence de germes de α , c'est-à-dire aux limites de séparation des phases α et β .

Par un premier processus, le zinc doit sortir des feuilles en diffusant de l'intérieur vers la surface, sur des distances de l'ordre de la moitié de l'épaisseur des feuilles, soit vingt microns. Par un second processus, le zinc vapeur doit venir se fixer aux limites de séparation des phases α et β ; ces limites vont progresser sur la phase α qui va se recouvrir de phase β ; ce phénomène ne nécessite qu'une diffusion sur des distances extrêmement faibles devant les vingt microns précédents, dans la mesure où la surface de α n'est pas entièrement couverte de β . Si celle-ci est entièrement recouverte, alors le zinc doit diffuser au travers de la couche de β recouvrant α . On peut évaluer l'épaisseur d'une telle couche d'après les pentes des courbes d'équilibre, lors d'une certaine variation de température.

En moyenne, lors d'une élévation de température de 1°C , la quantité de zinc libéré par les phases α et β représente celle qu'il faut à 0,5 % de la phase α présente pour se transformer en β , c'est-à-dire que, s'il n'y

a pas regroupement de la phase β formée sur la phase α , la couche de β formée sur la phase α aurait une épaisseur de 0,1 micron. Pratiquement, la couche sera plus mince, car il y aura certainement regroupement de la phase β avant que tout le zinc ne soit sorti des phases α et β . Un regroupement ne nécessite de mouvements de matière que sur des distances inférieures aux rayons moyens des cristaux de α , dont nous avons évalué les dimensions entre un et dix microns.

Ainsi, même pour une expérience où la température aurait varié de 10°C , le zinc aurait à diffuser sur moins de un micron pour trouver une limite de séparation entre des phases α et β . Ceci reviendrait à considérer la diffusion du zinc non seulement dans la feuille d'alliage β de demi-épaisseur vingt microns, mais aussi dans ce micron supplémentaire de β , soit au total dans une feuille de demi-épaisseur vingt et un microns. Cette erreur de 5 % sur une épaisseur se traduit sur le coefficient de diffusion comme une erreur de 10 %.

On peut ainsi admettre, et ce sera notre hypothèse de travail, que dans l'atmosphère du tube règne une pression de vapeur correspondant à celle des phases α et β en équilibre, c'est-à-dire que la composition en surface de l'alliage, formé de phase β seule, est constamment la valeur d'équilibre de la phase β en présence de α , à la température considérée. L'évolution du poids de l'alliage β , suspendu à la balance, ne dépend plus que du coefficient de diffusion du zinc dans la phase β ou β' . Nos mesures permettent ainsi la mesure du coefficient de diffusion du zinc dans l'alliage.

Lors d'une expérience, les températures, concentrations et masses de l'alliage formé de phase β passent des valeurs initiales T_i , c_i , m_i aux valeurs finales T_f , c_f , m_f . A un instant t intermédiaire, ces températures et masses sont T et m , la concentration moyenne globale est c et la composition en surface c_s . Sur un petit domaine de concentration, la masse c et la concentration à l'équilibre c_s est proportionnelle à la température T :

$$\frac{c_s - c_i}{c_f - c_i} = \frac{T - T_i}{T_f - T_i} = x \text{ et } \frac{c - c_i}{c_f - c_i} = \frac{m - m_i}{m_f - m_i} = X$$

où x et X représentent, sous forme réduite, respectivement, la concentration en surface et la concentration moyenne de l'alliage β considéré. L'expérience les donne, puisqu'ils représentent également, sous forme réduite, respectivement, température et masse de l'alliage. Les concentrations x et X partent de 0 pour arriver à 1 à l'équilibre. Si l'on pouvait porter la température du four brutalement à l'instant 0 de T_i à T_f , x passerait de 0 à 1. La fonction X du temps aurait alors une expression analytique simple, fonction seulement du paramètre $\alpha = \pi^2 D / e^2$ lié au

coefficient de diffusion D du zinc dans l'alliage et à l'épaisseur e de l'alliage. Ici, pour tenir compte de la fonction $x(t)$, dont le passage de 0 à 1 s'effectue en un temps non négligeable (une à deux heures) devant le temps mis par X pour passer de 0 à 1 (six heures à trois jours), on devra faire appel à la relation :

$$X_{\alpha}(t) = \frac{8\alpha}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{(2n+1)^2 \alpha t}{e^2}} \int_0^t \frac{x(\lambda)}{e} e^{-\frac{(2n+1)^2 \alpha \lambda}{e^2}} d\lambda \right]$$

L'intégrale, numérique, donne à cette expression la forme d'une série de séries, peu pratique à utiliser. En remarquant que $x(t)$ tend rapidement vers une exponentielle, qui s'intègre littéralement, on peut décomposer $x(t)$ en cette exponentielle et un résidu qui tend suffisamment vite vers 0 pour que l'on n'ait besoin que de très peu des termes de ces séries. Ce calcul, pour être un peu laborieux, est néanmoins fort rapide grâce à la machine IBM 650 que nous avons pu utiliser pour le faire.

Les courbes calculées ne coïncident pas parfaitement avec les courbes mesurées. On peut, de la comparaison de ces courbes, dans certains cas, tirer un coefficient de diffusion à 10 % près environ, mais, dans d'autres cas, l'incertitude est plus grande. L'écart entre ces courbes, aux environs du départ, peut être attribué à la trop grande simplicité de notre hypothèse de travail, mais cet écart, à la fin des courbes, doit provenir d'un autre phénomène.

Pour étudier la fin des courbes, il est inutile de faire les calculs précédents. En effet, toutes les courbes de diffusion se terminent par des exponentielles. Pour s'en convaincre, il suffit de porter $\text{Ln}(1-X_{\text{calc}})$ en fonction du temps, et on constate pratiquement que, dès que les vingt ou trente premiers % de la réaction sont passés, $\text{Ln}(1-X_{\text{calc}})$ vient se confondre avec son asymptote. Les perturbations initiales ne font que modifier le début de la courbe et l'ordonnée à l'origine de la droite confondue avec la fin de la courbe. La pente de cette droite est $-\alpha = -\pi^2 D/e^2$. Il suffit alors, pour déterminer D , de porter $\log_{10}(m - m_f)$ en fonction du temps, et de mesurer la pente de la droite avec laquelle la courbe vient rapidement se confondre. Cette deuxième méthode est suffisamment précise pour constater diverses anomalies dans la diffusion du zinc dans les laitons β et β' .

b) Résultats.

Nous avons tracé les courbes $\log_{10}(m - m_f)$ en fonction du temps pour trente expériences. Certaines courbes sont confondues, très rapidement, avec une droite ; d'autres viennent rapidement se confondre avec une droite, puis présentent une cassure et suivent alors une deuxième

droite (fig. 12) ; chaque courbe fournit ainsi, soit un, soit deux coefficients de diffusion.

Lors d'expériences par titres alternativement croissants et décroissants, on n'observe qu'un seul coefficient de diffusion. Les courbes, donnant deux coefficients de diffusion, s'observent lors d'expériences successives où les titres varient dans le même sens, mais aussi bien par valeurs croissantes que décroissantes. Le changement de régime se produit lorsqu'il reste à effectuer de 30 à 50 % du transfert de zinc. On passe alors à un second régime avec un coefficient de diffusion de deux à trois fois plus faible.

Nous donnons dans le tableau X, dans l'ordre des expériences effectuées, les résultats de ce dépouillement : dans la première colonne, la température finale de l'expérience ; dans les deuxième et troisième, respectivement, les premier et deuxième coefficients de diffusion apparents, déduits des pentes précédentes. Dans la quatrième, le pourcentage du zinc qui est déjà passé d'un alliage à l'autre, lors du changement de régime. Enfin, le rapport du premier au deuxième coefficient de diffusion.

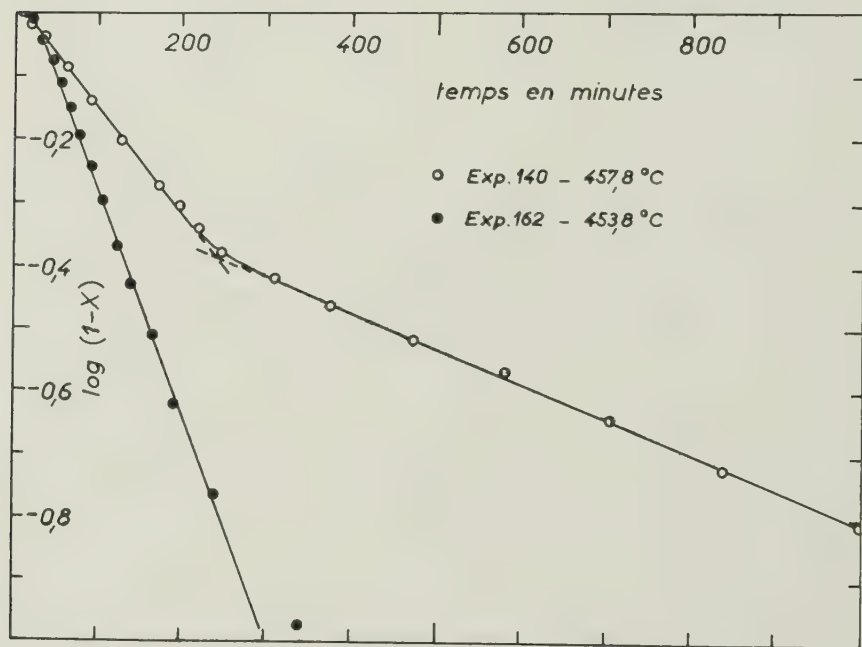


FIG. 12

Cinétique d'évolution des titres en zinc de laiton pour atteindre l'équilibre. Logarithme de la fraction du zinc restant à réagir en fonction du temps.

Le phénomène de changement de régime est assez semblable à lui-même dans les différentes expériences : en moyenne, lorsque 62 % de la réaction est effectué, le coefficient de diffusion se multiplie par 2,7. Ce changement semble indépendant de l'amplitude de la réaction, comme du temps de repos entre deux expériences.

TABLEAU X

θ	$D_1 \cdot 10^{10}$	$D_2 \cdot 10^{10}$	%	D_1 / D_2
445,5	0,53			
448,8	0,58	0,28	72	2,1
451,3	0,70	0,52	50	1,3
452,5	0,59	0,22	50	2,7
453,6	0,45	—	—	—
454,8	0,61	0,28	40	2,2
457,8	0,99	0,34	62	2,9
460,7	0,83	0,40	45	2,5
465,0	1,11	0,38	66	2,9
469,7	1,26	0,42	63	3,0
456,8	1,76			
453,3	1,20			
456,7	1,71			
455,0	1,18			
455,7	1,26			
467,0	2,22			
491,9	4,94			
487,7	—			
477,5	2,67			
466,7	2,33	1,45	74	1,6
460,8	1,30	0,39	72	3,3
456,7	1,08	0,28	70	3,8
455,9	—	—	—	—
453,1	0,92	0,41	56	2,2
450,2	0,87	0,25	69	3,5
445,6	0,85	0,25	72	3,5
441,5	0,75	0,22	66	3,4
458,6	3,98			
453,8	2,19			
475,1	3,41			
458,4	2,92			
488,1	4,90			

Les valeurs des coefficients de diffusion sont très loin d'être reproductibles ; pour huit valeurs obtenues entre 455 et 459° C, on a trouvé tous les intermédiaires entre deux extrêmes qui sont entre eux dans le rapport six. D'une façon générale, les coefficients de diffusion augmentent plutôt lorsque l'alliage est soumis à de plus en plus d'expériences. Les expériences en phase β ne se distinguent nullement de celles en phase β' .

En moyenne, nous obtenons pour le coefficient de diffusion du zinc, à 465° C, dans un laiton de composition 45,4 % en poids de Zn, la valeur $2 \cdot 10^{-10}$ cm² sec⁻¹.

c) *Interprétation.*

Les résultats précédents montrent que nous sommes loin des conditions idéales de reproductibilité que l'on serait en droit d'attendre d'une mesure physique sur un corps bien défini.

Nous pouvons tout d'abord comparer notre valeur moyenne de coefficient de diffusion, incertaine dans un rapport 3, avec celles d'autres auteurs. A. B. KUPER (45), opérant sur des monocristaux, a couvert la zone des températures de 250° à 800° ; sa valeur à 465° C est environ vingt-cinq fois plus forte que la nôtre. INMAN (45), sur des spécimens polycristallins, a obtenu entre 640 et 870° C des valeurs inférieures à celles de KUPER de seulement 25 % environ. W. SEITH et W. KRAUSS (70) obtiennent à 800° C des valeurs six fois inférieures environ à celles de KUPER. Le fait que les uns opèrent sur des spécimens mono ou polycristallins ne semble pas dominant, puisque KUPER et INMAN ont des résultats très voisins. A. ACCARY (1) a remarqué que la vitesse de passage de zinc, à 780° C, par l'intermédiaire d'une phase gazeuse, dans un laiton α est environ six fois plus lente par enrichissement que par appauvrissement en zinc. Nos mesures ne mettent pas en évidence une telle différence sur les laitons β . Les défauts des laitons α sont mieux connus que ceux des laitons β ; ainsi sur ces premiers, l'existence de lacunes est bien prouvée (8) ; on y observe un effet KIRKENDALL (71), qui peut induire des lacunes (12) et expliquer les résultats de ACCARY.

Il est très probable que de très importants défauts existent dans les laitons β et qu'ils peuvent facilement se maintenir, hors d'équilibre, aux températures voisines de celle de la transformation $\beta\beta'$. Ces défauts ont une influence complexe énorme sur les coefficients de diffusion et influent même sur les valeurs d'équilibre, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

CONCLUSION GENERALE

Utilisant des méthodes fondées sur l'étude d'équilibres chimiques, nous avons pu montrer que ce moyen d'investigation thermodynamique des alliages peut conduire à des résultats très précis et très sûrs.

Nous avons attiré l'attention sur une cause d'erreur dans l'étude expérimentale de certains équilibres chimiques faisant intervenir une

solution solide : lors de l'étude d'une réaction chimique, où intervient l'un des constituants d'une solution solide hétérogène, on peut obtenir toutes les apparences d'un équilibre vrai présentant les critères habituels de reproductibilité qui se trouvent donc, ici, être insuffisants.

Nous avons donné le moyen de faire intervenir quantitativement la non-stoechiométrie d'un constituant de la réaction chimique utilisée pour déterminer l'activité des composants de la solution solide étudiée. Ainsi, nous pensons avoir déterminé les activités des constituants de la solution or-cuivre avec plus de précision et sûreté que lors d'études par d'autres moyens ; en particulier, nous avons attiré l'attention sur les erreurs qui peuvent être obtenues au cours des déterminations électrochimiques d'activités.

Nous avons trouvé pour la solution solide or-cuivre une entropie d'excès à pression constante légèrement positive, mais une entropie d'excès à volume constant nulle, correspondant à une solution régulière.

La chaleur de formation de la solution solide or-cuivre peut se développer en fonction du titre par une formule de HILDEBRAND à trois termes, sans que ce développement puisse aucunement être considéré comme un développement limité, puisque ses trois coefficients sont du même ordre de grandeur.

Nos mesures nous ont donné les déterminations des chaleurs de formation des deux oxydes de cuivre, respectivement 40 700 et 37 500 calories par mole pour les oxydes cuivreux et cuivrique.

Lorsque l'un des composants d'une solution solide est volatil, nous avons donné le moyen d'en tracer le diagramme de phase avec grande précision.

Cette détermination nous a amené à construire une balance enregistreuse fonctionnant en tube scellé. Nous avons ainsi pu déterminer le diagramme des laitons, au voisinage de la transformation $\beta\beta'$, avec une précision vingt à cinquante fois meilleure que lors d'études antérieures : cette transformation ne présente aucune transition du premier ordre.

Nous avons montré que les défauts de structure des laitons pouvaient perturber grandement des mesures de diffusion, et même, à titre moindre, des mesures d'équilibre.

REFERENCES

- (1) A. ACCARY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2140 - 2.
- (2) P. ASSAYAG. — *Ann. Chimie*, 1955, **10**, 637 - 65.
- (3) D. BALESDENT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 760 - 2.
- (4) D. BALESDENT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1534 - 6.
- (5) D. BALESDENT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1884 - 7 — Erratum, p. 2460.
- (6) D. BALESDENT. — *C. R. Acad.*, 1956, **242**, 116 - 9.
- (7) D. BALESDENT et M. DODÉ. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2236 - 8.
- (8) R. W. BALLUFFI et B. H. ALEXANDER. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 1237 - 44.
- (9) R. M. BARRER. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 378-86.
- (10) F. E. BEAMISH, J. J. RUSSEL et J. SEATH. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, **9**, 174 - 6.
- (11) L. H. BECK et C. S. SMITH. — *Trans. AIME*, 1952, **194**, 1079 - 83.
- (12) J. BLIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1293 - 5.
- (13) G. E. BLOMGREEN et E. R. VAN ARTSDALEN. — *Annual Rev. of Phys. Chemistry*, 1960, **11**, 273 - 306.
- (14) R. W. BLUE et H. H. CLAASEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3839.
- (15) G. BORELIUS, C. H. JOHANSSON et J. O. LINDE. — *Ann. der Physik*, 1928, **86**, 291 - 318.
- (16) A. BOULLE. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, 169 - 88.
- (17) P. W. BRIDGMANN. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1922, **8**, 361 - 5.
- (18) E. V. BRITZE et A. F. KAPUSTINSKY. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1932, **205**, 95 - 112.
- (19) A. A. BROOKS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2464 - 7.
- (20) P. CHICHE. — *Ann. Chimie*, 1952, **7**, 361 - 98.
- (21) P. CHICHE et M. DODÉ. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 618 - 20.
- (22) E. M. COX. — *J. Metals, Trans. A.I.M.E.*, 1949, **185**, 27 - 31.
- (23) L. S. DARKEN et A. W. GURRY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1398-1412.
- (24) L. DEBIAIS. — Thèse, Nancy, 1954.
- (25) M. DODÉ. — *Ann. Chimie*, 1938, **9**, 88 - 156.
- (26) M. DODÉ. — *Bases fond. et appl. de la Thermodynamique Chimique*, 1956, SEDES, Paris.
- (27) U. ESCH et A. SCHNEIDER. — *Z. Elektrochem.*, 1944, **50**, 268 - 74.

- (28) J. FLAHANT. — *Ann. Chimie*, 1952, **7**, 632 - 96.
- (29) L. D. HALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 757 - 60.
- (30) M. HANSEN. — *Constitution of Binary alloys*, 1958, Mc Graw-Hill, New-York.
- (31) R. HARGREAVES. — *J. Inst. Metals*, 1939, **64**, 115 - 29.
- (32) A. W. HERBENAR, C. A. SIEBERT et S. O. DUFFENDACK. — *Trans. AIME*, 1950, **188**, 323 - 6.
- (33) J. H. HILDEBRAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 66 - 80.
- (34) J. M. HONIG. — *Vacuum microbalance techniques. Plenum Press. New-York*, 1961, **1**, 55 - 68.
- (35) J. H. HU et H. L. JOHNSTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4550 - 1.
- (36) J. H. HU et H. L. JOHNSTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2471 - 3.
- (37) W. HUME-ROTHERY et G. V. RAYNOR. — *The Structure of Metals and alloys. The Inst. of Metals Report n° 1*, 1954, London.
- (38) K. JELLINEK et J. ZAKOWSKI. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1925, **142**, 1 - 53.
- (39) J. T. KEATING et B. E. WARREN. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 286 - 90.
- (40) K. K. KELLEY. — *Contribution to the data on theor. metallurgy*, 1949, X, *Bur. of Mines, Bull.* n° 476.
- (41) A. KIHIRA. — *Res. Rep. Fac. Eng. Nagoya. Univ.*, 1950, **3**, 39 - 42.
- (42) A. KIHIRA et K. SANO. — *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.*, 1953, **5**, 100 - 3.
- (43) E. KORDES et B. RACHOW. — *Z. für Phys. Chem.*, 1952, **200**, 129 - 57.
- (44) O. KUBASCHEWSKI et J. A. CATTERAL. — *Thermochemical data of alloys*, 1956, Pergamon Press.
- (45) A. B. KUPER, D. LAZARUS, J. R. MANNING et C. T. TOMIZUKA. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1536 - 41.
- (46) H. MOSER. — *Physik. Zeitschrift*, 1936, **37**, 737 - 52.
- (47) J. B. NEWKIRK, A. H. GEISLER, D. L. MARTIN et R. SMOLUCHOWSKI. — *Trans. AIME*, 1950, **188**, 1249 - 60.
- (48) J. B. NEWKIRK, R. SMOLUCHOWSKI, A. H. GEISLER et D. L. MARTIN. — *J. Appl. Physics*, 1951, **22**, 290 - 8.
- (49) F. C. NIX et W. SHOCKLEY. — *Rev. of Modern Physics*, 1938, **10**, 1 - 71.
- (50) R. A. ORIANI. — *Acta Metal.*, 1954, **2**, 608 - 15.
- (51) R. A. ORIANI et W. K. MURPHY. — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 327 - 31.
- (52) R. L. ORR, A. GOLDBERG et R. HULTGREN. — *Rev. Sci. Instr.*, 1957, **28**, 767 - 73.
- (53) A. PENELOUX et D. BALESDENT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, 1689 - 93.
- (54) A. PIANELLI. — Thèse, Nancy, 1960.
- (55) A. B. PIPPARD — *Elements of classical thermodynamics, Univ. Press., Cambridge*, 1957, 136 - 59.
- (56) I. PRIGOGINE et V. MATHOT. — *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 49 - 57.
- (57) G. V. RAYNOR. — *Ann. Equil. Diagrams*, 1944, n° 3. *Inst. Metals, London*.

- (58) F. N. RHINES et J. B. NEWKIRK — *Trans. A. S.^eM.*, 1953, **45**, 1029 - 55.
- (59) G. RIBAUD. — Mesures des Températures, 1948, A. Colin, Paris.
- (60) F. D. RICHARDSON et J. E. ANTILL. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 22 - 33.
- (61) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE. — Selected values of chemical thermodynamic properties, 1952, Circular NBS n° 500, 1268 pages.
- (62) L. R. RUBIN, J. S. L. LEACH et M. B. BEVER. — *J. of Metals, Trans. AIME*, 1955, **203**, 421 - 3.
- (63) K. SANO. — *J. Japan Inst. of Metals*, 1939, **3**, 718.
- (64) G. SCATCHARD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 160 - 6.
- (65) R. SCHENCK. — *Naturforsch. u. Medizin in Deutschland*, 1939 - 46, **27**, 58 - 88.
- (66) R. SCHENCK et H. KEUTH. — *Z. Electrochem.*, 1940, **46**, 298 - 308.
- (67) N. G. SCHMALL. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1951, **266**, 1 - 29.
- (68) B. SCHOEPS. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 798.
- (69) R. L. SCOTT. — *Disc. Far. Soc.*, 1953, **15**, 44 - 51.
- (70) W. SEITH et W. KRAUSS. — *Z. Elektrochem.*, 1938, **44**, 98 - 102.
- (71) A. D. SMIGELKAS et E. O. KIRDENDALL. — *Trans. AIME*, 1947, **171**, 130 - 4.
- (72) K. SUDO. — *Sci. Rep. R.I.T.U.*, 1950, A **2**, p. 513 - 30.
- (73) C. SYKES et H. WILKINSON. — *J. Inst. Metals*, 1937, **61**, 223 - 40.
- (74) T. TANAKA. — *Mem. Fac. Hokaido Univ.*, 1950, **8**, 14 - 22.
- (75) J. THOMSEN. — *Thermochemischer Untersuchungen*, 1906, Stuttgart.
- (76) C. WAGNER et G. ENGELHARDT. — *Z. Physik. Chem.*, 1932, A **153**, 241 - 67.
- (77) J. B. WAGNER et C. WAGNER. — *J. of Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1602 - 8.
- (78) C. B. WALKER. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 118 - 23.
- (79) H. von WARTENBERG et H. WERTH. — *Z. Elektroch.*, 1932, **38**, 401 - 2.
- (80) F. WEIBKE et U. von QUADT. — *Z. Elektroch.*, 1939, **45**, 715 - 27.
- (81) L. WÖHLER et N. JOCHUM. — *Z. für Phys. Chem.*, 1933, A **167**, 169 - 79.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION'	13
PREMIERE PARTIE	
DETERMINATION DES ACTIVITES DES CONSTITUANTS DES ALLIAGES OR-CUIVRE	
CHAPITRE I. — Principe.	
1) Principe général	17
2) Limite de la zone mesurable	18
3) Obtention des titres	19
4) Non stoechiométrie du sulfure cuivreux	20
5) Importance de l'homogénéité de l'alliage	25
CHAPITRE II. — Réalisation.	
1) Préparation de la phase gazeuse	26
2) Préparation des alliages	27
3) Appareillage	27
4) Détermination des volumes	30
5) Mesure des températures	31
6) Dosage des gaz	31
7) Détermination du titre de l'alliage	33
8) Conduite des expériences	34
CHAPITRE III. — Résultats.	
1) Résultats bruts	34
2) Influence de la non stoechiométrie de Cu_2S sur nos résultats	36
3) Recherche d'une expression analytique - Synthèse des résultats	37
4) Comparaison des résultats de divers auteurs	42
a) Activité du cuivre dans l'alliage	42
b) Enropie de mélange	44
c) Chaleur de mélange	46
APPENDICE A LA PREMIÈRE PARTIE. — Détermination des chaleurs de formation des oxydes de cuivre.	

DEUXIEME PARTIE

TRANSFORMATION $\beta\beta'$ DES LAITONS

INTRODUCTION	49
CHAPITRE I. — Principe.	
1) Etude des limites d'existence de la phase unique β ou β'	52
2) Mesures de limites d'existence des phases β et β' par équilibre chimique	54
CHAPITRE II. — Réalisation.	
1) Préparation des alliages	56
2) Expériences avec pesées des alliages froids	58
3) Expériences avec thermobalance enregistreuse en tube scellé	59
a) Impératifs	59
b) Description - Construction de la balance	60
c) Dispositif optique. Lecture des poids	65
d) Mesure des températures	66
e) Conduite des expériences	66
CHAPITRE III. — Résultats et interprétation des mesures d'équilibre.	
1) Résultats	67
2) Interprétation	67
CHAPITRE IV. — Résultats et interprétation des mesures cinétiques.	
1) Dépouillement des mesures	71
2) Résultats	73
3) Interprétation	76
CONCLUSION GÉNÉRALE	76
RÉFÉRENCES	78
TABLE DES MATIÈRES	81

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LES ELECTROLYTES SOLIDES

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 16 février 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ROUBAULT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 19 février 1962.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Président du Conseil de l'Université,

P. IMBS.

